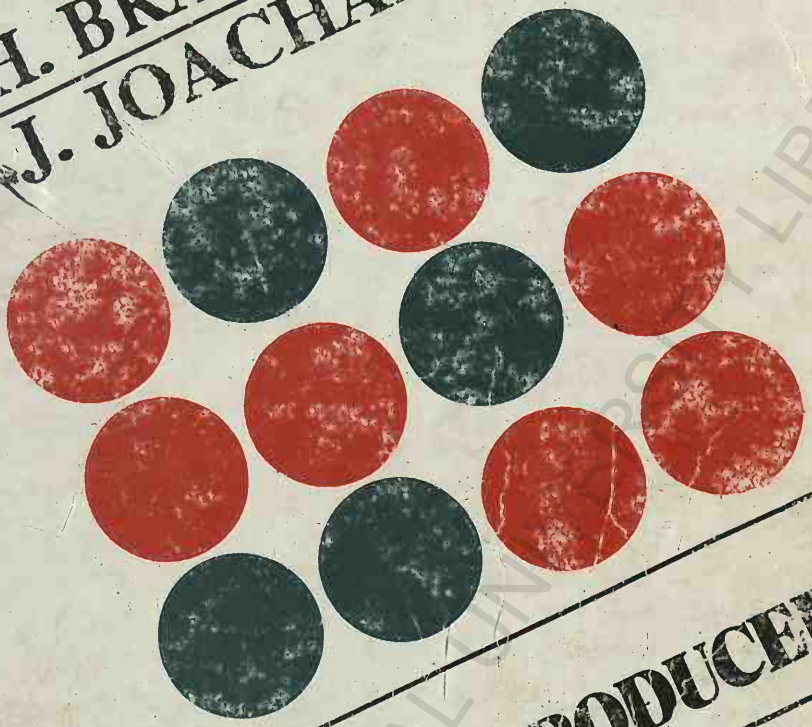
W 41.338

B.H. BRANSDEN
C.J. JOACHAIN



INTRODUCERE ÎN MECANICA CUANTICĂ

Editura Tehnică

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

B. H. BRANSDEN C. J. JOACHAIN

INTRODUCERE ÎN MECANICA CUANTICĂ

Traducere din limba engleză

Roman CHIRILĂ
Voicu V. GRECU
Andrei IONESCU

303299
B.C.U. IASI

EDITURA TEHNICĂ
Bucureşti 1995

BCU IASI | CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Copyright © Editura Tehnică, 1995
Toate drepturile asupra acestei ediţii sunt rezervate editurii

Adresa : EDITURA TEHNICĂ
Piaţa Presei Libere 1
33 Bucureşti, România
cod 79730

Traducerea a fost efectuată după ediţia originală a lucrării

INTRODUCTION TO QUANTUM MECHANICS

Bransden, B.H (Brian Harold) and Joachain, C.J. (Charles Jean)

© Longman Group UK Limited 1989
First published in 1989
Reprinted 1990 (twice); 1992; 1994

ISBN 9 - 582 - 44498 - 5
Longman Scientific & Technical
Longman Group UK Limited
Longman House, Burnt Mill, Harlow
Essex CM 20 2JE, England
and associated companies throughout the world.

40.463
B. C. U. „M. EMINESCU" IAŞI
F I Z I C Ă
24. II. 1996

Traducătorii îşi exprimă întreaga lor gratitudine* Prof.univ.dr.Viorica Florescu *şi* dr. Anca Novac *pentru excelenta lor colaborare şi sprijinul acordat în realizarea prezentei versiuni conforme cu limbajul ştiinţific consacrat.

Recenzent ştiinţific : **Prof.univ.dr. Viorica Florescu**
(Facultatea de Fizică, Universitatea Bucureşti)

Redactor : **Roman Chirilă**
Culegere şi tehnoredactare computerizată : **Anca Novac**
Coperta : **Simona Dumitrescu**

Bun de tipar : 7.VII.1995; Coli de tipar : 39,5

CZ : 535.14

ISBN 973-31-0716-6

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

CUPRINS

Cuvânt înainte 9

Prefaţă 10

1 Originile teoriei cuantice 11
1.1 Radiaţia corpului negru 11
1.2 Efectul fotoelectric 20
1.3 Efectul Compton 24
1.4 Spectrele atomice şi modelul Bohr al atomului de hidrogen 27
1.5 Experienţa Stern-Gerlach. Momentul cinetic şi spinul 39
1.6 Ipoteza de Broglie. Proprietăţile de undă ale materiei şi geneza mecanicii cuantice 44
Probleme 49

2 Funcţia de undă şi principiul de nedeterminare 54
2.1 Dualismul undă - corpuscul 54
2.2 Interpretarea funcţiei de undă 57
2.3 Funcţiile de undă ale particulelor cu impuls precizat 59
2.4 Pachete de undă 61
2.5 Principiul Heisenberg de nedeterminare 69
Probleme 75

3 Ecuaţia Schrödinger 78
3.1 Ecuaţia Schrödinger temporală 78
3.2 Conservarea probabilităţii 82
3.3 Valori medii. Operatori 85
3.4 Trecerea de la mecanica cuantică la mecanica clasică. Teorema lui Ehrenfest 92
3.5 Ecuaţia Schrödinger atemporală. Stări staţionare 94
3.6 Cuantificarea energiei 98
3.7 Proprietăţi ale funcţiilor proprii ale energiei 107
3.8 Soluţia generală a ecuaţiei Schrödinger temporale pentru un potenţial independent de timp 111
3.9 Ecuaţia Schrödinger în reprezentarea impulsului 115
Probleme 118

4 Exemple unidimensionale 121
4.1 Formule generale 121
4.2 Particula liberă 122
4.3 Treapta de potenţial 127
4.4 Bariera de potenţial 135
4.5 Groapa de potenţial infinită 140
4.6 Groapa de potenţial dreptunghiulară 145
4.7 Oscilatorul liniar armonic 152
4.8 Potenţialul periodic 162
Probleme 168

BCU CLUJ CENTRALA UNIVERSITY LIBRARY

5 **Formalismul mecanicii cuantice** 172
5.1 Starea unui sistem 172
5.2 Variabile dinamice şi operatori 176
5.3 Dezvoltări după funcţiile proprii 180
5.4 Observabile comutabile, compatibilitate şi relaţiile de nedeterminare Heisenberg 185
5.5 Transformări unitare 190
5.6 Reprezentările matriceale ale funcţiilor de undă şi ale operatorilor 193
5.7 Ecuaţia Schrödinger şi evoluţia temporală a unui sistem 200
5.8 Formulările Schrödinger şi Heisenberg 206
5.9 Principii de simetrie şi legi de conservare 208
Probleme *216*

6 **Momentul cinetic** 219
6.1 Momentul cinetic orbital 219
6.2 Momentul cinetic orbital şi rotaţiile spaţiale 223
6.3 Valorile şi funcţiile proprii ale lui L^2 şi L_z 227
6.4 Particula pe o sferă şi rotatorul rigid 240
6.5 Momentul cinetic total. Spectrul lui J^2 şi J_z 243
6.6 Reprezentări matriceale ale operatorilor de moment cinetic 246
6.7 Momentul cinetic de spin 248
6.8 Spinul 1/2 253
6.9 Momentul cinetic total 260
6.10 Adunarea momentelor cinetice 262
Probleme *270*

7 **Ecuaţia Schrödinger în trei dimensiuni** 273
7.1 Separarea ecuaţiei Schrödinger în coordonate carteziene 274
7.2 Potenţiale centrale. Separarea ecuaţiei Schrödinger în coordonate polare 280
7.3 Particula liberă 285
7.4 Groapa de potenţial dreptunghiulară tridimensională 290
7.5 Atomul de hidrogen 294
7.6 Oscilatorul izotrop tridimensional 309
Probleme *311*

8 **Metode de aproximaţie pentru probleme staţionare** 316
8.1 Teoria perturbaţiei independente de timp pentru un nivel energetic nedegenerat 316
8.2 Teoria perturbaţiei independente de timp pentru un nivel degenerat 325
8.3 Metoda variaţională 338
8.4 Aproximaţia WKB 345
Probleme *362*

9 **Metode de aproximare pentru probleme ce depind de timp** 365
9.1 Teoria perturbaţiilor dependente de timp. Trăsături generale 365
9.2 Perturbaţia independentă de timp 368
9.3 Perturbaţii periodice 375
9.4 Aproximaţia adiabatică 379
9.5 Aproximaţia bruscă 387
Probleme *394*

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

10 Sisteme de mai multe particule 396
10.1 Introducere 396
10.2 Sisteme de particule identice 398
10.3 Particule de spin 1/2 într-o cutie. Gazul Fermi 403
10.4 Atomii cu doi electroni 410
10.5 Atomii cu mai mulţi electroni 415
10.6 Molecule 421
10.7 Sisteme nucleare 428
Probleme *432*

11 Interacţia sistemelor cuantice cu radiaţia 435
11.1 Câmpul electromagnetic şi interacţia sa cu atomii unielectronici 436
11.2 Teoria perturbaţiilor în cazul perturbaţiilor armonice şi ratele de tranziţie 439
11.3 Emisia spontană 442
11.4 Regulile de selecţie pentru tranziţiile dipolare electrice 446
11.5 Intensităţi ale liniilor, lărgimi şi forme 451
11.6 Spinul fotonului şi helicitatea 457
11.7 Fotoionizarea 457
11.8 Fotodezintegrarea 462
Probleme *467*

12 Interacţia sistemelor cuantice cu câmpuri electrice şi magnetice externe 468
12.1 Efectul Stark 468
12.2 Interacţia particulelor cu spin 1/2 cu câmpurile magnetice 473
12.3 Atomi unielectronici în câmpuri magnetice externe 480
12.4 Rezonanţa magnetică 482
Probleme *489*

13 Teoria cuantică a ciocnirilor 491
13.1 Experienţele de împrăştiere şi secţiunile eficace 491
13.2 Împrăştierea pe potenţial. Caracteristici generale 496
13.3 Metoda undelor parţiale 498
13.4 Aplicaţii ale metodei undelor parţiale 502
13.5 Matricea de tranziţie şi aproximaţia Born 510
13.6 Ciocniri între particule identice 516
13.7 Ciocniri între sisteme compuse 522
Probleme *530*

14 Statistici cuantice 535
14.1 Matricea de densitate 535
14.2 Matricea de densitate pentru un sistem de spini 1/2. Polarizarea 538
14.3 Ecuaţia de mişcare pentru matricea de densitate 546
14.4 Ansambluri statistice cuantice 548
14.5 Aplicaţii la sistemele uniparticulă 553
14.6 Sisteme de particule ce nu interacţionează 554
14.7 Gazul de fotoni şi legea lui Planck 558
14.8 Gazul ideal 559
Probleme *563*

BUCHAREST CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

15 Alte aplicaţii ale mecanicii cuantice 565
15.1 Interacţia van der Waals 565
15.2 Electroni în solide 568
15.3 Maseri şi laseri 577
15.4 Dezintegrarea mezonilor K 586
15.5 Pozitroniul şi charmoniul 592

16 Măsurare şi interpretare 598
16.1 Variabile ascunse? 598
16.2 Paradoxul Einstein-Podolsky-Rosen 599
16.3 Teorema lui Bell 600
16.4 Problema măsurării 605
16.5 Alte puncte de vedere 608

Anexa A Integrale Fourier şi funcţia delta a lui Dirac 609

Anexa B Formulele WKB de legătură 615

Bibliografie 618

Tabel de constante fundamentale 620

Tabel de factori de transformare 623

Index 625

BCU IASI \ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Cuvânt înainte

De la apariţia ei în deceniul al treilea al secolului nostru, mecanica cuantică s-a dovedit capabilă să explice lumea atomilor şi moleculelor începând cu existenţa lor ca sisteme stabile, structura lor, spectrul lor energetic, continuând cu comportarea acestora în prezenţa unor câmpuri electrice şi magnetice statice, în interacţie cu radiaţia electromagnetică sau în interacţie reciprocă.

În timp ce la sfârşitul secolului trecut se mai exprima părerea că ipoteza despre existenţa atomilor nu este dovedită, în ultimii ani, fizicienii, exploatând legile mecanicii cuantice, au reuşit să izoleze practic un singur atom şi să-i studieze comportarea. Fizica cuantică ne permite să înţelegem principiile de funcţionare ale unor surse de radiaţie (maseri, laseri), ale microscopului electronic, ale ceasurilor atomice. Legile mecanicii cuantice sunt instrumentul de lucru în capitole majore ale fizicii solidului, ca proprietăţile magnetice şi electrice, comportarea la temperaturi joase. Fizica nucleară şi fizica particulelor elementare operează în mod curent cu tehnicile de lucru ale mecanicii cuantice. Cu toate dificultăţile semnalate în înţelegerea conceptuală a legilor mecanicii cuantice, este unanim recunoscut faptul că la ora actuală nu există nici un rezultat experimental care să le infirme previziunile.

Cartea de faţă, editată în 1989, reeditată apoi în 1990 (de două ori), 1992 şi 1994, reprezintă a doua carte pe care profesorii H. Bransden şi C.J. Joachain au scris-o împreună. Spre deosebire de prima lor carte, Fizica Atomilor şi Moleculelor *(1983), în care faptele experimentale sunt plasate în prim plan, în* Introducere în Mecanica Cuantică *accentul cade pe expunerea bazelor mecanicii cuantice, teorie menită să descrie şi să explice lumea microascopică.*

Cei doi autori sunt profesori universitari, cercetători activi şi fondatori ai unor şcoli de cercetare de prestigiu. De numele profesorului B.H. Bransden se leagă rezultate obţinute în dezvoltarea metodelor teoriei ciocnirilor în fizica atomică, nucleară şi a energiilor înalte. Rezultatele remarcabile ale profesorului C.J. Joachain, referitoare la ciocnirile electron-atom, sunt continuate în ultimii ani prin cercetările privind procese atomice induse de radiaţia laser.

Atragem atenţia asupra unor probleme mai puţin sau deloc tratate în alte manuale. Astfel, remarcăm prezentarea, în primul capitol, a experienţei de difracţie cu electroni efectuate de C. Jönsson în 1961, analoagă experienţei lui T. Young din optică (celebra experienţă cu două fante), ilustrarea conţinutului relaţiilor lui Heisenberg de nedeterminare prin exemple şi consecinţe (cap.2) înainte de prezentarea deducerii lor (cap.5), tratarea unor aplicaţii ca fotodezintegrarea deuteronului, incluzând contribuţia tranziţiilor dipolar magnetice (cap.11), descrierea comportării electronilor în solide, a principiilor teoretice de funcţionare a maserilor şi laserilor, precum şi analiza dezintegrării mezonilor K (cap.15). În ultimul capitol autorii semnalează unele dificultăţi care apar în înţelegerea previziunilor mecanicii cuantice, iar subiecte delicate ca paradoxul Einstein-Podolsky-Rosen *şi* inegalităţile lui Bell *sunt tratate elegant.*

Stilul colocvial şi limpede al cărţii, la care se adaugă prestigiul ştiinţific al autorilor au transformat rapid lucrarea într-un manual de referinţă în domeniu, pe plan mondial. Editurii Tehnice îi revine meritul de a fi hotărât traducerea acestei cărţi de excepţie, în condiţiile în care numărul cărţilor de cuantică apărute în limba română este nesatisfăcător: V.Novacu - Introducere în mecanica undulatoare *(Ed.Univ.Reg.Ferdinand I, Cluj 1944); D.I.Blohinţev* - Bazele mecanicii cuantice *(Ed.Tehnică 1954); L.D.Landau şi I.M.Lifşiţ* - Mecanica cuantică *(Ed.Tehnică 1965); A.Messiah* - Mecanica cuantică *(Ed.Academiei 1973); Ş.Ţiţeica* - Mecanica cuantică *(Ed.Academiei 1984). Deci, în medie, o carte la 10 ani!*

Realizată la nivelul ştiinţific al lucrării originale şi păstrând exprimarea directă şi simplă a autorilor, această traducere se recomandă în primul rând studenţilor, apoi cadrelor didactice universitare şi cercetătorilor ştiinţifici, precum şi tuturor celor interesaţi de o introducere modernă în mecanica cuantică, la nivelul acestui sfârşit de secol.

Prof.univ.dr. Viorica Florescu
Facultatea de Fizică, Universitatea Bucureşti

B.C.U. "IASI"
BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Prefaţă

Studiul mecanicii cuantice şi al aplicaţiilor sale pătrunde din ce în ce mai mult în cursurile moderne universitare. Aproape toţi studenţii trebuie să se familiarizeze cu principiile mecanicii cuantice nerelativiste, cu unele metode de aproximare şi cu aplicarea acestor metode la sisteme simple care intervin în fizica atomică, nucleară sau în fizica solidului. Ne referim în mod special la studenţii fizicieni (mai mult decât la studenţii matematicieni), al căror aparat matematic e limitat, mai ales la începutul studiilor. Teoria cuantică relativistă, aplicaţiile teoriei grupurilor şi problemele cu mai multe corpuri sunt în general concepute sub formă de cursuri opţionale şi ca studiu avansat asupra acestor probleme. Cu toate că am dat un număr destul de mare de exemple din fizica atomică, nucleară sau din fizica solidului, presupunem că cititorul va urma cursuri sistematice în aceste domenii, deoarece în această carte sunt date doar atâtea detalii, câte sunt necesare pentru a ilustra subiectele respective.

După un capitol introductiv, în care sunt trecute în revistă fenomenele care au dus la dezvoltarea teoriei cuantice, este tratat conceptul de funcţie de undă, interpretarea sa, în continuarea fiind tratate relaţiile de nedeterminare ale lui Heisenberg. Capitolul 3 este dedicat ecuaţiei lui Schrödinger, iar în capitolul următor se discută o seamă de aplicaţii ale problemelor unidimensionale. Următoarele trei capitole se ocupă de dezvoltarea formală a teoriei, de proprietăţile momentului cinetic şi de aplicarea mecanicii ondulatorii a lui Schrödinger la sistemele simple tridimensionale.

Capitolele 8 şi 9 se ocupă de metodele aproximative pentru problemele independente şi , respectiv, dependente de timp, urmate de şase capitole în care teoria este ilustrată prin aplicarea ei la un număr mare de sisteme specifice, de importanţă fundamentală. Acestea includ atomi, molecule, nuclee şi interacţiunea lor cu câmpuri electromagnetice statice şi radiative, elemente ale teoriei ciocnirilor şi ale statisticii cuantice. În sfârşit, în capitolul 16 se discută pe scurt unele dificultăţi care apar în interpretarea teoriei cuantice. Seturile de probleme sunt concepute spre a acoperi cele mai importante cazuri, pentru a permite studentului să înţeleagă teoria.

Dorim să mulţumim colegilor şi studenţilor noştri pentru numeroasele discuţii şi sugestii fructuoase. Mulţumim îndeosebi Profesorului A. Aspect, dr. P. Francken, dr. R. M. Potvliege, dr. P. Castoldi şi dr. J. M. Frère. Este o plăcere pentru noi să mulţumim d-rei P. Carse, d-nei E. Péan şi d-nei M. Leclercq pentru dactilografierea atentă şi răbdătoare a manuscrisului, precum şi d-nei H. Joachain-Bukowinski şi d-lui C. Depraetere pentru executarea unui mare număr de figuri.

B. H. Bransden, *Durham*
C. J. Joachain, *Brussels*
Noiembrie 1988

Mulţumiri
Pentru permisiunea de a reproduce diferite materiale suntem îndatoraţi celor de la Oxford University Press, pentru figurile 16.1, 16.2 şi 16.3, adaptate după figurile 1.4, 1.1 şi 1.8, pp.2-12, dintr-un articol de A. Aspect şi P. Grangier, apărut în *Quantum Concepts in Space and Time*, editat de Penrose şi Isham (1986).

1 ORIGINILE TEORIEI CUANTICE

Până la sfârşitul secolului al XIX-lea, fizica clasică părea a fi suficientă pentru a explica toate fenomenele fizice. Universul era conceput ca şi cum ar fi conţinut materie constituită din particule care se supun legilor lui Newton pentru mişcare şi radiaţie (unde) descrise de ecuaţiile lui Maxwell ale electromagnetismului. Teoria relativităţii speciale, formulată de A. Einstein în 1905 pe baza unei analize critice a noţiunilor de spaţiu şi timp, a extins fizica clasică şi la domeniul vitezelor mari. În teoria relativistă, viteza c a luminii joacă un rol fundamental: este limita superioară a vitezei oricărei particule materiale. Mecanica newtoniană este o aproximaţie bună a mecanicii relativiste numai în domeniul "nerelativist", adică în domeniul în care toate vitezele particulelor sunt mici în raport cu c. Este de remarcat faptul că teoria relativistă a lui Einstein nu modifică distincţia netă între substanţă şi radiaţie, care este baza fizicii clasice. Într-adevăr, toată fizica precuantică, nerelativistă sau relativistă, este acum adesea asimilată drept fizică clasică.

Totuşi, la sfârşitul secolului al XIX-lea şi în primul sfert al secolului al XX-lea s-au acumulat dovezi experimentale care cereau concepte noi, diferite de acelea ale fizicii clasice. În acest capitol vom discuta câteva dintre experimentele cheie care au determinat introducerea acestor noi concepte: *cuantificarea mărimilor fizice,* cum ar fi energia sau momentul cinetic, *proprietăţile corpusculare ale radiaţiei şi proprietăţile ondulatorii ale materiei.* Vom vedea că acestea sunt direct legate de existenţa unei constante universale, numită *constanta lui Planck, h.* Astfel, aşa cum viteza c a luminii joacă un rol central în relativitate, la fel se întâmplă şi cu constanta lui Planck în *fizica cuantică.* Deoarece constanta lui Planck, măsurată în unităţi "macroscopice" (ca de exemplu unităţi SI) are o valoare foarte mică, fizica cuantică se ocupă în mod esenţial cu fenomene la nivel atomic şi subatomic. Aşa cum vom vedea în acest capitol, noile idei au fost introduse într-un mod mai mult sau mai puţin *ad hoc.* Acestea au evoluat mai târziu, devenind parte a unei noi teorii, *mecanica cuantică,* pe care vom începe să o studiem în capitolul 2.

1.1 RADIAŢIA CORPULUI NEGRU

Începem prin a considera problema care a dus la naşterea fizicii cuantice, anume formularea *legii radiaţiei corpului negru.* Faptul că suprafaţa unui corp fierbinte emite energie sub formă de radiaţie electromagnetică este de acum de domeniul experienţei comune. De fapt, emisia apare la orice temperatură mai mare ca zero absolut, radiaţia emisă fiind continuu distribuită pe toate lungimile de undă. Distribuţia după lungimea de undă sau *distribuţia spectrală* depinde de temperatură. La temperaturi joase (sub cca 500°C), cea mai mare parte a energiei emise este concentrată pe lungimi de undă

relativ mari, cum ar fi cele corespunzătoare radiaţiei infraroşii. Odată cu creşterea temperaturii, o parte tot mai mare a energiei emise este emisă cu lungimi de undă mai mici. De exemplu, la temperaturi între 500°C şi 600°C, o fracţiune destul de mare a energiei emise are lungimi de undă în spectrul vizibil, prin urmare corpul devine incandescent ("străluceşte"), iar la 3000°C, distribuţia spectrală se deplasează suficient de mult spre lungimi de undă mici, astfel încât corpul devine "alb fierbinte". Odată cu creşterea temperaturii nu se schimbă numai distribuţia spectrală, ci creşte şi puterea de emisie (energia emisă în unitatea de timp).

Când radiaţia cade pe suprafaţa unui corp, o parte este reflectată, iar o parte este absorbită. De exemplu, corpurile întunecate absorb cea mai mare parte a radiaţiei incidente, în timp ce corpurile deschise la culoare reflectă mai mult. *Coeficientul de absorbţie* al unei suprafeţe materiale pentru o lungime de undă dată este definit ca fracţiunea de energie radiantă, incidentă pe suprafaţă, care este absorbită la lungimea de undă dată. Prin urmare, dacă un corp este în echilibru termic cu mediul şi se află la temperatură constantă, el trebuie să emită şi să absoarbă aceeaşi cantitate de radiaţie în unitatea de timp, în caz contrar temperatura lui crescând sau scăzând. Radiaţia emisă sau absorbită în aceste condiţii este cunoscută sub numele de *radiaţie termică.*

Corpul negru este definit drept corpul care absoarbe toată energia radiantă care cade pe suprafaţa sa. Cu alte cuvinte, coeficientul său de absorbţie este egal cu unitatea pentru orice lungime de undă. Radiaţia termică absorbită sau emisă de un corp negru este numită *radiaţia corpului negru* şi are o importanţă aparte. Într-adevăr, G. R. Kirchhoff a demonstrat, în 1859, folosind argumente termodinamice generale că, pentru orice lungime de undă, raportul dintre *puterea emisivă* (definită ca puterea emisă de unitatea de suprafaţă la o lungime de undă dată) şi coeficientul de absorbţie este acelaşi pentru toate corpurile aflate la aceeaşi temperatură şi este egal cu puterea emisivă a unui corp negru aflat la aceeaşi temperatură. Relaţia este cunoscută sub numele de *legea lui Kirchhoff.* Deoarece valoarea maximă a coeficientului de absorbţie este unitatea (corespunzând corpului negru), din legea lui Kirchhoff rezultă că un corp negru nu este numai cel mai bun absorbant, dar şi cel mai eficient emiţător de energie electromagnetică. Mai mult, conform aceleiaşi legi, rezultă că puterea emisivă a corpului negru nu depinde de natura corpului. Deci, radiaţia corpului negru are proprietăţi "universale" şi, de aceea, prezintă un interes aparte.

Evident, un corp negru perfect este o idealizare, dar poate fi foarte bine aproximat în modul următor. Să considerăm o cavitate menţinută la o temperatură constantă, cu pereţii înnegriţi (fig.1.1). Pentru un observator exterior, un mic orificiu practicat în peretele unei asemenea cavităţi se comportă ca suprafaţa unui corp negru. Justificarea este că orice radiaţie incidentă din afara orificiului va trece prin el şi va fi aproape complet absorbită prin reflexii multiple în interiorul cavităţii, orificiul având astfel un coeficient de absorbţie foarte apropiat de unitate. Deoarece cavitatea este în echilibru termic, radiaţia din interior care scapă prin orificiu poate fi identificată cu radiaţia termică a unui corp negru. Trebuie să remarcăm că orificiul apare negru numai la temperaturi joase, când cea mai mare parte a energiei este emisă la lungimi de undă mai mari decât cele corespunzătoare luminii vizibile.

Să notăm cu *R puterea emisivă totală* (sau *emitanţa totală*) a unui corp negru, care este de fapt puterea totală emisă de unitatea de suprafaţă a corpului negru. În 1879, J. Stefan a găsit o relaţie empirică între mărimea *R* şi temperatura absolută *T* a corpului negru

$$R(T) = \sigma T^4 \qquad [1.1]$$

unde $\sigma = 5{,}67 \cdot 10^{-8}$ $Wm^{-2}K^{-4}$ este o constantă cunoscută sub numele de constanta Stefan.

(Simbolul W înseamnă watt, iar K se referă la gradul Kelvin). În 1884 L.Boltzmann a dedus relaţia [1.1] din termodinamică; acum această relaţie este cunoscută sub numele de *legea Stefan -Boltzmann*.

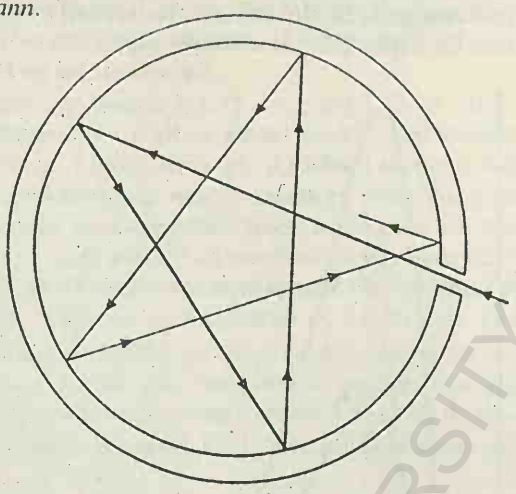


Fig.1.1 O bună aproximaţie a corpului negru. O cavitate menţinută la o temperatură constantă şi având pereţii interiori înnegriţi are legătură cu exteriorul printr-o fantă circulară mică. Pentru un observator exterior, această mică deschizătură apare ca suprafaţa unui corp negru, deoarece, orice radiaţie incidentă dinspre exterior către fantă va fi aproape complet absorbită după multiple reflexii pe suprafaţa interioară a cavităţii. Deoarece cavitatea este în echilibru termic, radiaţia din interior poate fi bine identificată cu radiaţia corpului negru, iar fanta va emite ca un corp negru.

Să studiem acum distribuţia spectrală a radiaţiei corpului negru. Notăm cu $R(\lambda,T)$ puterea emisivă sau emitanţa spectrală a unui corp negru, astfel încât $R(\lambda,T)d\lambda$ va fi puterea emisă de unitatea de suprafaţă a corpului negru aflat la temperatura absolută T, corespunzătoare radiaţiei cu lungimi de undă cuprinse între λ şi $\lambda+d\lambda$. Puterea emisivă totală $R(T)$ este, evident, integrala lui $R(\lambda,T)$ peste toate lungimile de undă,

$$R(T) = \int_0^\infty R(\lambda, T)\, d\lambda \qquad [1.2]$$

şi, conform legii Stefan - Boltzmann, $R(T) = \sigma T^4$. Deoarece R depinde numai de temperatură, rezultă că emitanţa spectrală $R(\lambda,T)$ este o funcţie "universală", în acord cu concluziile anterioare ale legii lui Kirchhoff.

Primele măsurători precise ale funcţiei $R(\lambda,T)$ au fost efectuate de către O. Lummer şi E. Pringsheim în anul 1899, emitanţa spectrală observată $R(\lambda,T)$ fiind reprezentată în funcţie de λ pentru câteva temperaturi în fig.1.2. Se observă că, pentru λ fixat, $R(\lambda,T)$ creşte odată cu creşterea temperaturii. Pentru fiecare temperatură există o lungime de undă λ_{max}, pentru care $R(\lambda,T)$ atinge valoarea sa maximă; această lungime de undă variază invers proporţional cu temperatura:

$$\lambda_{max} T = b \qquad [1.3]$$

rezultat care este cunoscut sub numele de legea de deplasare Wien. Constanta b care apare în [1.3] este numită *constanta de deplasare Wien* şi are valoarea $b = 2{,}898.10^{-3}$ mK.

Am văzut mai sus că, dacă se execută un mic orificiu într-o cavitate ai cărei pereţi sunt încălziţi uniform până la o temperatură dată, acest orificiu va emite radiaţia de corp negru; de asemenea, radiaţia din interiorul cavităţii este tot aceea a unui corp negru.

Folosind principiul al doilea al termodinamicii, Kirchhoff a dovedit că fluxul de radiaţie din cavitate este acelaşi în orice direcţie, deci radiaţia este izotropă. El a arătat de asemenea că radiaţia este omogenă, cu alte cuvinte este aceeaşi în orice punct al cavităţii şi că este identică în toate cavităţile aflate la aceeaşi temperatură.

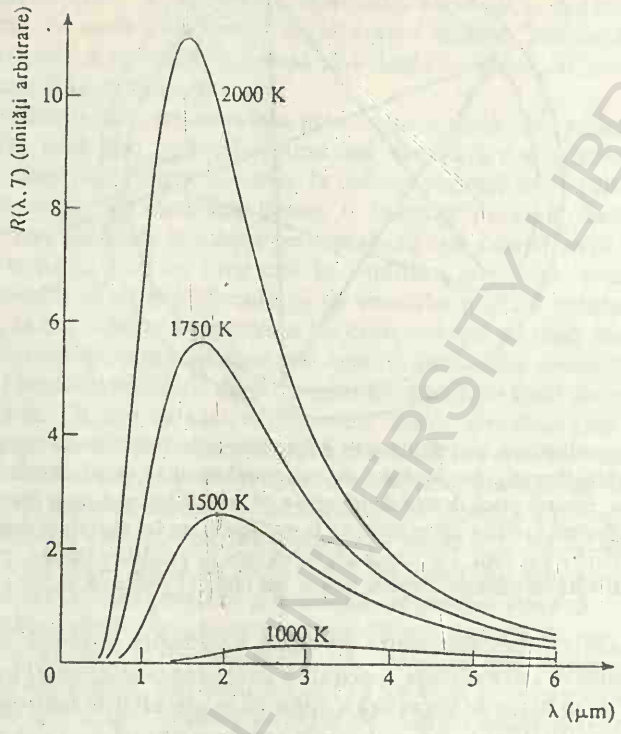


Fig.1.2 Distribuţia spectrală a radiaţiei corpului negru. Emitanţa $R(\lambda,T)$ este reprezentată ca o funcţie de lungimea de undă λ pentru diferite temperaturi absolute.

În locul emitanţei spectrale $R(\lambda,T)$ este convenabilă exprimarea spectrului radiaţiei corpului negru dintr-o cavitate în funcţie de o cantitate $\rho(\lambda,T)$, numită *funcţia de distribuţie spectrală* sau *densitate energetică monocromatică*. Aceasta este definită astfel, încât $\rho(\lambda,T)\,d\lambda$ este densitatea de energie (energia pe unitatea de volum) a radiaţiei din intervalul de lungimi de undă $(\lambda, \lambda + d\lambda)$, la temperatura absolută T. Aşa cum ne aşteptăm, din motive fizice, $\rho(\lambda,T)$ este proporţională cu $R(\lambda,T)$ şi se poate arăta [1] că constanta de proporţionalitate este $4/c$, unde c este viteza luminii *în vid*:

$$\rho(\lambda,T)=\frac{4}{c}R(\lambda,T). \qquad [1.4]$$

Deci, măsurătorile asupra emitanţei spectrale $R(\lambda,T)$ determină, de asemenea, funcţia de distribuţie spectrală $\rho(\lambda,T)$.

Folosind argumente termodinamice generale, W. Wien a arătat în 1893 că funcţia $\rho(\lambda,T)$ trebuie să fie de forma

$$\rho(\lambda,T)=\lambda^{-5} f(\lambda T) \qquad [1.5]$$

[1] v. de ex. Richtmyer, Kennard şi Cooper (1969).

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

unde $f(\lambda T)$ este o funcţie de o singură variabilă, λT, care nu poate fi determinată din termodinamică. Este foarte simplu de arătat că (v.Problema 1.3) legea lui Wien [1.5] implică legea Stefan-Boltzmann [1.1], precum şi legea de deplasare Wien [1.3]. Desigur, valorile constantei Stefan σ şi ale constantei de deplasare Wien b nu pot fi obţinute, atât timp cât funcţia $f(\lambda T)$ nu este cunoscută.

Pentru a determina funcţia $f(\lambda T)$ - şi, deci, $\rho(\lambda,T)$ - trebuie mers dincolo de raţionamentul termodinamic şi folosit un model teoretic mai detaliat. După câteva încercări făcute de către Wien, Lordul Rayleigh şi J.Jeans au dedus o funcţie de distribuţie $\rho(\lambda,T)$ din legile fizicii clasice în modul următor: întâi, din teoria electromagnetică, rezultă că radiaţia termică dintr-o cavitate trebuie să existe sub formă de unde electromagnetice staţionare. Se poate arăta [1] că numărul acestor unde - cu alte cuvinte numărul de moduri de oscilaţie ale câmpului electromagnetic din cavitate - pe unitatea de volum, cu lungimile de undă cuprinse în intervalul $(\lambda, \lambda+d\lambda)$ este $(8\pi/\lambda^4)d\lambda$, astfel încât $n(\lambda) = 8\pi/\lambda^4$ este numărul de moduri pe unitatea de volum şi pe unitatea de interval de lungimi de undă. Acest număr este independent de mărimea şi forma unei cavităţi suficient de mari. Dacă notăm cu $\bar{\varepsilon}$ energia medie a modului de oscilaţie cu lungimea de undă λ, funcţia de distribuţie spectrală $\rho(\lambda,T)$ este produsul dintre $n(\lambda)$ şi $\bar{\varepsilon}$ şi deci, poate fi scrisă astfel

$$\rho(\lambda, T) = \frac{8\pi}{\lambda^4}\bar{\varepsilon} \qquad [1.6]$$

Rayleigh şi Jeans au sugerat faptul că undele staţionare ale radiaţiei electromagnetice sunt generate de atomii din peretele cavităţii, care emit şi absorb în mod constant radiaţia, aceşti atomi acţionând ca dipoli electrici, adică oscilatori armonici cu frecvenţa $\nu = c / \lambda$. Energia ε a fiecăruia dintre aceşti oscilatori clasici poate lua orice valoare între 0 şi ∞. Totuşi, deoarece sistemul se află în echilibru termic, energia medie $\bar{\varepsilon}$ a unui ansamblu de asemenea oscilatori poate fi obţinută din mecanica statistică clasică, prin ponderarea fiecărei valori a lui ε cu factorul distribuţiei Boltzmann a probabilităţii, $\exp(-\varepsilon/kT)$, unde k este constanta Boltzmann. Notând $\beta = 1/kT$, obţinem

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\int_0^\infty \varepsilon \exp(-\beta\varepsilon)\, d\varepsilon}{\int_0^\infty \exp(-\beta\varepsilon)\, d\varepsilon} = -\frac{d}{d\beta}\log\left[\int_0^\infty \exp(-\beta\varepsilon)\, d\varepsilon\right] = \frac{1}{\beta} = kT. \qquad [1.7]$$

Rezultatul este în acord cu legea clasică a *echipartiţiei energiei*, conform căreia energia medie pe un grad de libertate în cazul unui sistem dinamic în echilibru este egală cu $kT/2$. În cazul nostru, oscilatorii armonici contribuie la energia medie cu $kT/2$ datorită energiei lor cinetice şi cu $kT/2$ datorită energiei lor potenţiale.

Introducând valoarea [1.7] a lui $\bar{\varepsilon}$ în [1.6], rezultă legea de distribuţie spectrală Rayleigh - Jeans

$$\rho(\lambda, T) = \frac{8\pi}{\lambda^4}kT \qquad [1.8]$$

din care, folosind [1.5], observăm că $f(\lambda T) = 8\pi k(\lambda T)$.

La limita lungimilor de undă mari, legea Rayleigh - Jeans [1.8] aproximează valorile experimentale ca în fig.1.3. Totuşi, aşa cum se poate vedea din figură, $\rho(\lambda,T)$ nu prezintă maximul observat şi este divergentă pentru $\lambda \to 0$. Această comportare la lungimi de undă mici este cunoscută sub numele de "catastrofa ultravioletă". Ca o consecinţă, energia totală pe unitatea de volum

$$\rho_{tot}(T) = \int_0^\infty \rho(\lambda, T)\, d\lambda \qquad [1.9]$$

este infinită, ceea ce este evident incorect.

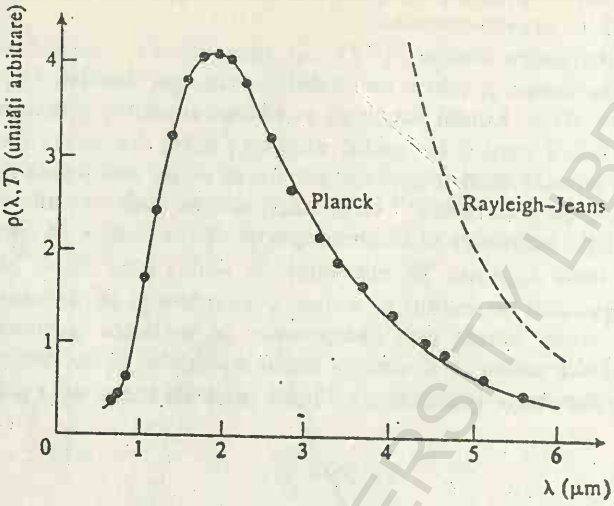


Fig.1.3 Comparaţia legilor de distribuţie spectrală Rayleigh-Jeans şi Planck cu experimentul, la temperatura de 1600 K. Punctele reprezintă date experimentale.

Teoria cuantică a lui Planck

Folosind fizica clasică, nu a putut fi găsită nici o soluţie pentru aceste dificultăţi. Ca urmare, în decembrie 1900, M.Planck a prezentat o formă nouă pentru distribuţia spectrală a radiaţiei corpului negru, bazată pe o ipoteză revoluţionară. El a postulat faptul că energia unui oscilator, pentru o frecvenţă ν dată, nu poate să ia valori arbitrare între zero şi infinit, ci poate lua doar valori discrete $n\varepsilon_0$, unde n este un întreg pozitiv sau zero, iar ε_0 este o cantitate finită sau *cuantă* de energie, care poate să depindă de frecvenţa ν. În acest caz, energia medie a unui ansamblu de oscilatori cu frecvenţa ν, în echilibru termic, este dată de

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n\varepsilon_0 \exp(-\beta n\varepsilon_0)}{\sum_{n=0}^{\infty} \exp(-\beta n\varepsilon_0)} = -\frac{d}{d\beta}\left[\log \sum_{n=0}^{\infty} \exp(-\beta n\varepsilon_0)\right] = \qquad [1.10]$$

$$= -\frac{d}{d\beta}\left[\log \frac{1}{1-\exp(-\beta\varepsilon_0)}\right] = \frac{\varepsilon_0}{\exp(\beta\varepsilon_0) - 1}$$

unde am presupus, aşa cum a făcut Planck, că factorul de distribuţie Boltzmann a probabilităţii poate fi încă folosit. Înlocuind noua valoare [1.10] a lui $\bar{\varepsilon}$ în [1.6], găsim că

$$\rho(\lambda, T) = \frac{8\pi}{\lambda^4} \frac{\varepsilon_0}{\exp(\varepsilon_0 / kT) - 1} \qquad [1.11]$$

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Pentru a satisface legea Wien [1.5], ε_0 trebuie să fie proporţional cu frecvenţa ν:

$$\varepsilon_0 = h\nu = hc / \lambda \qquad [1.12]$$

unde h este o constantă fizică fundamentală, numită *constanta Planck. Legea Planck de distribuţie spectrală* pentru $\rho(\lambda,T)$ este atunci dată de

$$\rho(\lambda, T) = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{1}{\exp(hc / \lambda kT) - 1} \qquad [1.13]$$

şi vedem, din relaţia [1.5], că în teoria lui Planck, funcţia $f(\lambda,T)$ este de forma

$$f(\lambda T) = 8\pi hc[\exp(hc/\lambda kT\text{-}1)]^{-1}.$$

Dezvoltând numitorul din expresia Planck [1.13], este uşor de arătat (Problema 1.4) că la lungimi de undă mari $\rho(\lambda,T) \to 8\pi kT/\lambda^4$, în acord cu formula Rayleigh - Jeans [1.8]. Pe de altă parte, pentru lungimi de undă mici, prezenţa exponenţialei $\exp(hc/\lambda kT)$ la numitorul legii lui Planck [1.13] asigură că $\rho \to 0$, pentru $\lambda \to 0$. Cauza fizică este clară. La lungimi de undă mari, cantitatea $\varepsilon_0 = kT/\lambda$ este mică în raport cu kT sau, cu alte cuvinte, valorile cuantelor sunt mici în raport cu energiile termice; drept rezultat, stările cuantice sunt aproape continuu distribuite şi legea clasică a echipartiţiei nu este practic afectată. La lungimi de undă mici, stările cuantice posibile sunt puternic separate în comparaţie cu energiile termice şi pot fi populate numai prin absorbţia unor cuante de energii mari, fenomen care are loc destul de rar.

Valoarea lui λ, pentru care distribuţia spectrală Planck [1.13] este maximă, poate fi evaluată (Problema 1.5) şi se găseşte

$$\lambda_{max} T = \frac{hc}{4{,}965k} = b \qquad [1.14]$$

unde b este constanta de deplasare Wien. Mai mult, în teoria lui Planck, densitatea totală de energie este finită şi, din [1.9], [1.13] rezultă că (Problema 1.6]:

$$\rho_{tot} = aT^4, \qquad a = \frac{8\pi^5}{15}\frac{k^4}{h^3c^3}. \qquad [1.15]$$

Deoarece ρ_{tot} este legată de puterea totală de emisie R prin relaţia $\rho_{tot} = 4R/c$ (R este dată de legea Stefan-Boltzmann [1.1]), se observă că putem exprima constanta Stefan sub forma:

$$\sigma = \frac{2\pi^5}{15}\frac{k^4}{h^3c^2} \qquad [1.16]$$

Ecuaţiile [1.14] şi [1.16] leagă b şi σ de trei constante fundamentale: c, k şi h. În 1900, viteza luminii c era cunoscută cu precizie şi, de asemenea, erau cunoscute valorile experimentale pentru σ şi b. Folosind aceste date, Planck a calculat valorile pentru k şi h, care au fost găsite a fi $k = 1{,}346 \cdot 10^{-23}$ JK^{-1} şi $h = 6{,}55 \cdot 10^{-34}$ Js. (Simbolul J înseamnă joule, iar s înseamnă secundă). Aceasta a fost nu numai cea mai precisă valoare a constantei Boltzmann disponibilă la vremea aceea, ci şi primul calcul al constantei Planck, h. Folosind aceste valori pentru k şi h, Planck a obţinut o foarte bună concordanţă cu datele experimentale privind distribuţia spectrală a radiaţiei corpului negru, pe întregul domeniu de lungimi de undă (fig.1.3). Valoarea actuală a lui k este [2] $k = 1{,}38066 \cdot 10^{-23}$ JK^{-1}, iar cea pentru h este

[2] v. Tabel de Constante Fundamentale de la sfârşitul cărţii.

$$h = 6{,}62618 \times 10^{-34} \text{ J s.} \qquad [1.17]$$

Se observă că dimensiunile lui h sunt date de produsul [energie]×[timp] = [lungime]×[impuls]. Aceste dimensiuni sunt cele ale mărimii fizice numită *acţiune* şi, în consecinţă, constanta h mai este cunoscută sub denumirea de *cuantă fundamentală de acţiune*. Conform [1.17], valoarea numerică a lui h, exprimată în "unităţi macroscopice" (de exemplu în unităţi SI), este foarte mică, ceea ce corespunde cu afirmaţia făcută la începutul acestui capitol. De aceea, ne aşteptăm ca, dacă pentru un sistem fizic, fiecare variabilă având dimensiunile unei acţiuni este foarte mare când este măsurată în unităţi h, efectele cuantice vor fi neglijabile, iar legile fizicii clasice vor fi suficient de corecte.

Ca exemplu, să considerăm un oscilator liniar armonic *macroscopic* cu masa de 10^{-2} kg, viteza maximă $v_{max} = 10^{-1}$ ms^{-1} şi amplitudinea $x_0 = 10^{-2}$ m. Frecvenţa acestui oscilator este $\nu = v_{max} / 2\pi\varepsilon_0 \approx 1{,}6$ Hz, perioada de oscilaţie este $T = \nu^{-1} \approx 0{,}63$ s, iar energia sa este dată de expresia $E = mv^2_{max} / 2 = 5 \cdot 10^{-5}$ J. Produsul dintre energie şi perioadă, cu dimensiunea unei acţiuni, are valoarea $3{,}14 \cdot 10^{-5}$ Js, care este de circa $5 \cdot 10^{28}$ ori mai mare decât h ! De asemenea, observăm că la frecvenţa $\nu = 1{,}6$ Hz a acestui oscilator, cuanta de energie are valoarea $\varepsilon_0 = h\nu \approx 10^{-33}$ J. Atunci, raportul $\varepsilon_0 / E \approx 2 \cdot 10^{-29}$ este categoric neglijabil şi, deci, efectele cuantice pot fi neglijate în acest caz. Dimpotrivă, pentru undele electromagnetice de înaltă frecvenţă din radiaţia corpului negru, efectele cuantice sunt foarte importante, aşa cum am văzut mai sus. În următoarele secţiuni ale acestui capitol, vom discuta câteva exemple de fenomene fizice care au loc în microfizică, în care efectele cuantice au o importanţă crucială. Ideea cuantificării energiei, conform căreia energia unui sistem poate lua numai anumite valori discrete, era în total dezacord cu fizica clasică, iar teoria lui Planck nu a fost acceptată cu uşurinţă. Trebuie să observăm, în acest context, că unele aspecte ale deducerii legii radiaţiei corpului negru, făcută de Planck, nu sunt complet justificate. În Cap.14 este dată o demonstraţie a legii lui Planck pentru radiaţia corpului negru, bazată pe teoria cuantică modernă. Oricum, postulatul fundamental al lui Planck asupra cuantificării energiei este corect şi nu a durat mult timp până ce concepţia cuantică a fost folosită pentru a explica şi alte fenomene. În particular, aşa cum vom vedea în secţiunea 1.2, A.Einstein a fost capabil, în 1905, să explice efectul fotoelectric utilizând ideea lui Planck asupra cuantificării energiei. În teoria lui Planck, oscilatorii care reprezintă sursa câmpului electromagnetic pot avea energii de vibraţie date numai de relaţia $n\varepsilon_0 = nh\nu$ ($n = 0, 1, 2 \ldots$). Din contra, Einstein a presupus că însuşi câmpul electromagnetic este cuantificat şi că lumina constă din corpusculi numiţi *cuante de lumină* sau *fotoni*, fiecare foton deplasându-se cu viteza c a luminii şi având energia

$$E = h\nu = hc / \lambda \qquad [1.18]$$

Conform presupunerii lui Einstein, radiaţia corpului negru poate fi deci considerată ca un gaz fotonic aflat în echilibru termic cu atomii din pereţii cavităţii; această idee va fi folosită în Capitolul 14 pentru a rededuce legea radiaţiei a lui Planck [1.13] din mecanica statistică cuantică. Remarcăm că, deoarece fotonul are energia egală cu hc/λ, numărul de fotoni din radiaţia corpului negru, pe unitatea de volum dN, cu lungimile de undă cuprinse între λ şi $\lambda+d\lambda$, la temperatura T, este

$$dN = \frac{\rho(\lambda, T)\,d\lambda}{hc / \lambda} = \frac{8\pi}{\lambda^4} \frac{d\lambda}{\exp(hc / \lambda kT) - 1}. \qquad [1.19]$$

Numărul total de fotoni ai corpului negru pe unitatea de volum la temperatura absolută T, poate fi obţinut integrând [1.19] peste toate lungimile de undă. Rezultatul este (Problema 1.9),

$$N = 2{,}029 \times 10^{7} T^{3} \text{ fotoni m}^{-3}. \qquad [1.20]$$

Energia medie $\overline{\varepsilon}$ a unui foton emis de corpul negru se deduce uşor împărţind densitatea totală de energie ρ_{tot}, dată de [1.15], la numărul total N de fotoni din unitatea de volum. Astfel, găsim :

$$\overline{E} = 3{,}73 \times 10^{-23} T \text{ J} \qquad [1.21]$$

În fizica cuantică este convenabil să exprimăm energia în *electronvolţi* (eV) sau în multiplii lor. Electronvoltul este definit ca energia acumulată de un electron care traversează o diferenţă de potenţial de un volt. Deoarece sarcina electronului are valoarea absolută $e = 1{,}60 \cdot 10^{-19}$ C, rezultă [3]

$$1 \text{ eV} = 1{,}60 \times 10^{-19} \text{ C V} = 1{,}60 \times 10^{-19} \text{ J}. \qquad [1.22]$$

Deci, energia medie a unui foton emis de corpul negru este dată, în eV, de

$$\overline{E} = \frac{3{,}73 \times 10^{-23}}{1{,}60 \times 10^{-19}} T \text{ eV} = 2{,}33 \times 10^{-4} T \text{ eV}. \qquad [1.23]$$

Radiaţia cosmică de 3 K a corpului negru

Înainte de a părăsi subiectul radiaţiei corpului negru, vom discuta pe scurt un exemplu particular fascinant. În anul 1964, A.A.Penzias şi R.W.Wilson, folosind un radiotelescop, au detectat în domeniul undelor radio un "zgomot" izotrop de origine cosmică, pe lungimea de undă de 7,35 cm, a cărui intensitate corespunde unei temperaturi efective de aproximativ 3 K. Acest "zgomot" a putut fi curând interpretat ca datorat radiaţiei corpului negru având temperatura de circa 3 K, care umple în mod uniform întreg universul şi, deci, este incidentă pe Pământ din toate direcţiile cu aceeaşi intensitate. Măsurători ale intensităţii acestei radiaţii la alte lungimi de undă au confirmat că aceasta are o distribuţie spectrală dată de legea lui Planck a radiaţiei [1.13], pentru o temperatură de circa 3 K.

Prezenţa acestei radiaţii cosmice este o dovadă puternică a teoriei "big-bang" asupra originii Universului, conform căreia expansiunea Universului a început dintr-o stare cu densitate şi temperatură enorme, ceva în genul unei "mingi" de foc foarte fierbinţi, constituită din particule şi radiaţie. Pentru a vedea de ce stau lucrurile astfel, să analizăm radiaţia corpului negru dintr-un univers în expansiune. Presupunând că mărimea universului a crescut cu un factor S, lungimile de undă se vor multiplica cu acelaşi factor, datorită deplasării Doppler, astfel încât noile valori pentru lungimile de undă sunt date de relaţia $\lambda' = S\lambda$. După această expansiune, densitatea de energie $\rho(\lambda', T)d\lambda'$ în intervalul de lungimi de undă $(\lambda', \lambda'+d\lambda')$ şi la temperatura absolută T este mai mică decât densitatea precedentă de energie $\rho(\lambda, T)\, d\lambda$ cu un factor S^{-4}. Într-adevăr, volumul universului crescând cu un factor de S^3, numărul de fotoni pe unitatea de volum scade cu acest factor (presupunem că nu sunt creaţi şi nici anihilaţi fotoni). Mai mult, deoarece $\lambda' = S\lambda$, energia

[3] Factorii de transformare între diferite unităţi sunt daţi în tabelul de la sfârşitul cărţii.

BCU CLUJ UNIVERSITY LIBRARY

hc/λ' a unui foton are lungimea de undă mai mică decât a unui foton cu lumgimea de undă λ cu un factor S. Atunci,

$$\rho(\lambda', T)\, d\lambda' = S^{-4}\, \rho(\lambda, T)\, d\lambda = \frac{8\pi hc}{S^4 \lambda^5}\, \frac{d\lambda}{\exp(hc / \lambda kT) - 1} \qquad [1.24]$$

şi, totodată, deoarece $d\lambda' = S\, d\lambda$, avem

$$\rho(\lambda', T) = \frac{8\pi hc}{(\lambda')^5}\, \frac{1}{\exp(hcS / \lambda' kT) - 1} \qquad [1.25]$$

Prin comparaţie cu [1.13], observăm că dacă înlocuim T cu o nouă temperatură,

$$T' = T / S \qquad [1.26]$$

expresia [1.25] devine identică cu legea lui Planck a radiaţiei, corespunzătoare densităţii de energie $\rho(\lambda', T')$. Prin urmare, radiaţia corpului negru dintr-un univers în expansiune poate fi descrisă de formula lui Planck, în care temperatura T' descreşte conform [1.26] pe măsură ce universul se dilată. Radiaţia cosmică la $T' = 3$ K observată în prezent este deci o radiaţie "fosilă", răcită datorită expansiunii, originară dintr-o epocă în care Universul era mai mic şi mai fierbinte decât acum. S-a estimat [4] că această radiaţie provine dintr-o epocă în care Universul avea o vârstă de circa 1 milion de ani şi era "inundat" de radiaţia aflată la temperatura $T \approx 3000$ K. Folosind [1.26], observăm că de atunci universul s-a dilatat cu un factor $S \approx 1000$.

Alte aplicaţii ale postulatului de cuantificare Planck

Am văzut că postulatul de cuantificare introdus în 1900 de către Planck a avut succes în explicarea problemei radiaţiei corpului negru. Am menţionat, de asemenea, că ipoteza cuantică a fost folosită de Einstein în 1905 pentru a explica efectul fotoelectric cu ajutorul fotonilor (cuante de lumină); vom reveni la acest subiect în paragraful 1.2. În 1907, Einstein a folosit din nou formula lui Planck [1.10], cea a energiei medii a unui oscilator, pentru a studia variaţia căldurilor specifice ale solidelor cu temperatura, problemă ce nu a putut fi rezolvată cu mijloacele fizicii clasice. Rezultatele lui Einstein au fost perfecţionate de către P.Debye, în 1912, iar concordanţa excelentă dintre experiment şi teoria lui Debye au furnizat dovezi suplimentare asupra existenţei cuantelor de energie. Aşa cum vom vedea în ultimele patru paragrafe ale acestui capitol, ipoteza cuantică s-a dovedit a fi esenţială în explicarea efectului Compton, a existenţei spectrelor atomice de linii şi a experienţei Stern-Gerlach, şi a jucat un rol central în prezentarea proprietăţilor ondulatorii ale materiei, dând naştere, astfel, mecanicii cuantice.

1.2. EFECTUL FOTOELECTRIC

În anul 1887 H.Hertz a efectuat celebrele experienţe prin care a produs şi detectat unde electromagnetice, confirmând astfel teoria lui Maxwell. În cursul aceloraşi experienţe a mai descoperit un fenomen care a dus la stabilirea naturii corpusculare a luminii: *fotonii*. Hertz a observat că lumina ultravioletă care cade pe electrozi metalici facilitează producerea unor scântei. Experienţele ulterioare făcute de W.Hallwachs, M.Stoletov, P.Lenard şi alţii au arătat că suprafeţele metalice iradiate cu unde electromagnetice de înaltă frecvenţă emit particule încărcate. Acest fenomen este numit *efectul*

[4] Pentru o descriere excelentă a acestui subiect, v. Weinberg (1977).

fotoelectric. În 1900, Lenard a măsurat raportul dintre sarcină şi masa particulelor încărcate, efectuând experienţe asemănătoare cu cele care l-au condus pe J.J.Thompson la descoperirea electronului [5], identificând astfel particulele încărcate ca fiind *electroni*.

În experienţele efectuate pentru a determina mecanismul efectului fotoelectric, Lenard a utilizat o instalaţie prezentată schematic în fig.1.4. Într-un tub de sticlă vidat, lumina ultravioletă incidentă pe un catod metalic şlefuit C (numit fotocatod) eliberează electronii. Dacă unii dintre aceşti electroni ajung pe anodul A, rezultă un curent I în circuitul extern. Lenard a studiat acest curent ca funcţie de diferenţa de potenţial V dintre catod şi anod. Variaţia fotocurentului I în funcţie de V este dată în fig.1.5. Când V este pozitiv, electronii sunt atraşi spre anod. Odată cu creşterea lui V, creşte şi curentul I până la saturaţie, când V este destul de mare pentru ca toţi electronii emişi să ajungă la anod. Lenard a observat de asemenea că dacă V este inversat, catodul devenind pozitiv în raport cu anodul, pentru o valoare definită şi negativă a potenţialului ($-V_0$), curentul fotoelectric se anulează, conducând la stoparea emisiei de electroni de către catod (fig.1.5). De aici rezultă că electronii sunt emişi cu viteze limitate de o valoare maximă v_{max} şi că tensiunea $-V_0$ este suficientă pentru a respinge cei mai rapizi fotoelectroni (care au energia cinetică maximă $T_{max} = mv^2{}_{max}/2$), astfel încât

$$eV_0 = \frac{1}{2} m v_{max}^2 . \qquad [1.27]$$

Potenţialul V_0 este numit *potenţial de frânare* (*stopare*). Faptul că nu toţi electronii au aceeaşi energie cinetică se explică uşor: electronii care au energia cinetică maximă T_{max} sunt emişi de suprafaţa fotocatodului, iar cei care au o energie mai mică sunt emişi din interiorul fotocatodului şi pierd o parte din energie pentru a ajunge la suprafaţă.

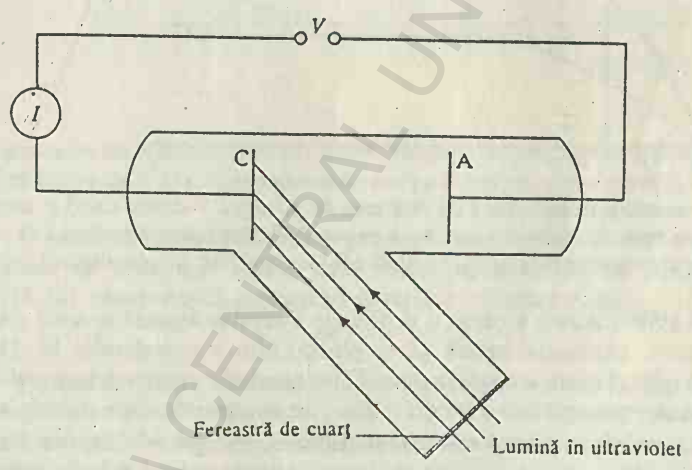


Fig.1.4 Schema instalaţiei folosite de Lenard pentru studiul efectului fotoelectric.

Lenard a găsit că curentul fotoelectric I este proporţional cu intensitatea luminii incidente (fig.1.5). Rezultatul poate fi explicat prin intermediul teoriei electromagnetice clasice, care prevede că numărul de electroni emişi în unitatea de timp va fi proporţional cu intensitatea luminii incidente. Totuşi, următoarele concluzii importante, reieşite din datele experimentale, nu pot fi explicate conform teoriei electromagnetice clasice:

[5] v. Bransden şI Joachain (1983).

1. Există o frecvenţă minimă a radiaţiei, numită *frecvenţă de prag* ν_p, caracteristică materialului fotocatodului, sub care nu mai are loc emisia de electroni, indiferent de intensitatea luminii incidente sau de durata de expunere. Conform teoriei clasice a undelor, efectul fotoelectric ar trebui să aibă loc pentru orice frecvenţă a radiaţiei incidente, presupunând că intensitatea ei este destul de mare pentru a furniza energia necesară pentru ejectarea electronilor.
2. Potenţialul de stopare V_0 şi deci, energia maximă $T_{max} = mv^2_{max}/2$ a fotoelectronilor, depind *liniar* de frecvenţa radiaţiei incidente şi nu depind de intensitatea ei. Conform teoriei clasice a electromagnetismului, energia cinetică maximă a electronilor emişi ar trebui să crească cu densitatea de energie (sau intensitatea) radiaţiei incidente, independent de frecvenţă.
3. Emisia electronică are loc imediat ce lumina atinge suprafaţa, fără vreo *întârziere detectabilă*. În teoria ondulatorie clasică a luminii, energia luminoasă este repartizată uniform pe frontul de undă. Pentru a scoate un electron dintr-un atom trebuia să se concentreze suficientă energie pe o arie de dimensiuni atomice, iar acest lucru nu se poate realiza fără o anumită întârziere. Se pot efectua experienţe în care timpul de întârziere ar putea fi presupus de ordinul minutelor sau chiar al orelor, dar până acum nu s-au observat întârzieri detectabile.

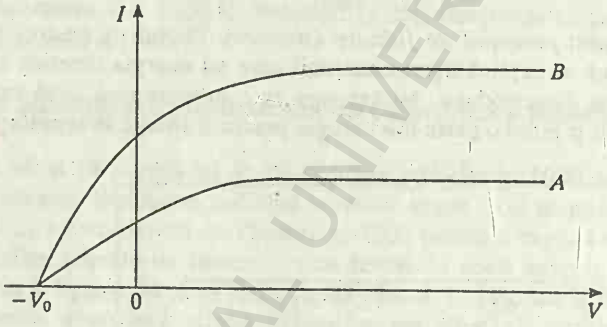


Fig.1.5 Variaţia curentului fotoelectric I cu diferenţa de potenţial V dintre catod şi anod, pentru două valori $A < B$ ale intensităţii luminii incidente pe catod. Pentru valori V mai mici ca $-V_0$, nu se observă nici un curent; valoarea de prag V_0 s-a găsit a fi independentă de intensitatea luminii.

În anul 1905 Einstein a oferit o explicaţie a acestor aspecte aparent ciudate ale efectului fotoelectric, explicaţie bazată pe o generalizare a postulatului lui Planck de cuantificare a energiei. Pentru a explica distribuţia spectrală a radiaţiei corpului negru, Planck a presupus că procesele de absorbţie şi emisie a energiei de către materie nu au loc în mod continuu, ci prin intermediul unor cuante finite de energie $h\nu$. Einstein a mers mai departe şi a avansat ideea că aceste proprietăţi sunt inerente naturii radiaţiei electromagnetice înseşi, idee conform căreia lumina este formată din cuante (corpuscule) numite *fotoni* [6], fiecare foton având o energie $E = h\nu = hc/\lambda$ [1.18]. Fotonii sunt suficient de bine localizaţi, astfel încât întreaga cuantă de energie poate fi absorbită de către un atom al catodului, la un moment dat. Astfel, când un foton cade pe o suprafaţă metalică, întreaga sa energie $h\nu$ este folosită pentru a expulza un electron dintr-un atom. Totuşi, deoarece, în mod normal, suprafaţele nu emit electroni, este necesară o cantitate de energie minimă W pentru ca electronul să părăsească suprafaţa. Această energie minimă,

[6] În articolul său din 1905, intitulat "Despre un punct de vedere euristic privind crearea şi conversia luminii", Einstein a folosit termenul *cuanta de lumină*. Cuvântul *foton* a fost introdus în 1926 de către G.N.Lewis.

care depinde de metal, este numită *lucru de extracţie*. Rezultă că energia cinetică maximă a unui fotoelectron este dată, în funcţie de frecvenţa ν, de relaţia liniară

$$\frac{1}{2} m v_{max}^2 = h\nu - W \qquad [1.28]$$

care poartă numele de ecuaţia lui Einstein. Frecvenţa de prag ν_t este determinată de lucrul de extracţie, deoarece în acest caz $v_{max} = 0$ şi, deci

$$h\nu_t = W. \qquad [1.29]$$

Numărul de electroni care ies din suprafaţa metalică în unitatea de timp este proporţional cu numărul de fotoni care lovesc suprafaţa în unitatea de timp, iar intensitatea radiaţiei este de asemenea proporţională cu numărul fotonilor care cad pe o anumită arie în unitatea de timp, deoarece fiecare foton poartă o energie fixă $h\nu$. Rezultă că fotocurentul este proporţional cu intensitatea radiaţiei şi că toate observaţiile experimentale sunt explicate de teoria lui Einstein.

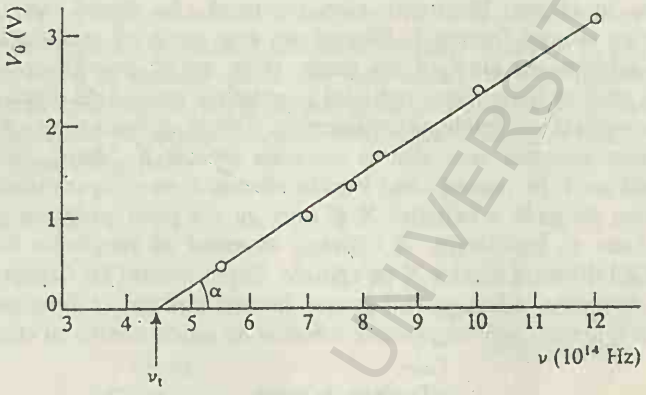


Fig1.6 Rezultatele lui Millikan (cercuri) pentru valoarea de prag a potenţialului V_0 , reprezentate în funcţie de frecvenţa ν. Datele experimentale cad pe o dreaptă, având panta tg $\alpha = h/e$.

O serie de măsurători foarte precise, făcute între anii 1914 şi 1916 de către R.A.Millikan, au confirmat încă o dată valabilitatea teoriei lui Einstein. Combinând [1.27] cu [1.28], observăm că potenţialul de stopare satisface ecuaţia

$$V_0 = h\nu / e - W / e \qquad [1.30]$$

Millikan a măsurat, pentru o suprafaţă dată, potenţialul V_0 ca funcţie de ν. Aşa cum se vede în fig.1.6, rezultatele sale se repartizează, într-adevăr, pe o dreaptă cu panta h/e. Cunoscând sarcina absolută e a electronului din propriile experienţe cu "picăturile de ulei", Millikan a obţinut pentru h valoarea $6{,}56 \cdot 10^{-34}$ Js, care concordă foarte bine cu rezultatul $h = 6{,}55 \cdot 10^{-34}$ Js, determinat de Planck din distribuţia spectrală a radiaţiei corpului negru. Este interesant faptul că Millikan a putut utiliza lumina vizibilă, mai curând decât cea ultravioletă, pentru experimentele sale fotoelectrice care foloseau suprafeţe de litiu, sodiu şi potasiu, care prezintă valori mici pentru lucrul de extracţie W.

Cu toate că efectul fotoelectric furnizează dovezi convingătoare pentru o teorie *corpusculară* a luminii, nu trebuie să uităm că existenţa fenomenelor de difracţie şi interferenţă demonstrează că lumina are de asemenea şi un comportament *ondulatoriu*. Acest aspect dual al radiaţiei electromagnetice este incompatibil cu fizica clasică. Aşa cum vom vedea în continuare, dualitatea undă-corpuscul este o caracteristică generală a

tuturor particulelor, iar paradoxurile care rezultă din această situaţie pot fi rezolvate numai prin utilizarea noilor concepte înglobate în teoria cuantică.

1.3. EFECTUL COMPTON

Natura corpusculară a radiaţiei electromagnetice a fost demonstrată în mod spectaculos printr-un experiment complet diferit realizat de către A.H.Compton în 1923, în care un fascicul de raze X a fost împrăştiat printr-un bloc de substanţă. Razele X fuseseră descoperite de către W.K.Röntgen în 1895 şi se ştia că sunt radiaţii electromagnetice de înaltă frecvenţă. Împrăştierea razelor X de către diferite substanţe a fost studiată mai întâi de către C.G.Barkla în 1909, care a interpretat rezultatele obţinute cu ajutorul teoriei clasice a lui J.J.Thomson, elaborată prin anii 1900. Conform acestei teorii, câmpul electric oscilatoriu al radiaţiei acţionează asupra electronilor din atomii materialului ţintei. Această interacţie forţează electronii atomici să oscileze cu aceeaşi frecvenţă ca aceea a radiaţiei incidente. Electronii care oscilează, la rândul lor, emit radiaţii electromagnetice cu aceeaşi frecvenţă. Efectul net este acela că radiaţia incidentă este împrăştiată fără schimbarea lungimii de undă, efect numit *împrăştiere Thomson*. În general, Barkla a găsit că intensitatea radiaţiei împrăştiate prezisă de teoria lui Thomson este în bună concordanţă cu datele experimentale. Totuşi, a descoperit că unele dintre rezultatele sale sunt anomale, mai ales în regiunea razelor X "dure", corespunzătoare lungimilor de undă mici. În vremea când Barkla efectua aceste experimente nu se putea determina lungimea de undă a radiaţiei X şi deci nu s-a putut progresa până când, în 1912, Max von Laue şi, mai târziu, W.L.Bragg au arătat că lungimile de undă pot fi determinate studiind difracţia razelor X pe cristale. Experimentul lui Compton, pe care îl vom descrie în continuare, a fost posibil numai datorită faptului că lungimea de undă a radiaţiei X a putut fi determinată cu precizie folosind un spectrometru cu cristal.

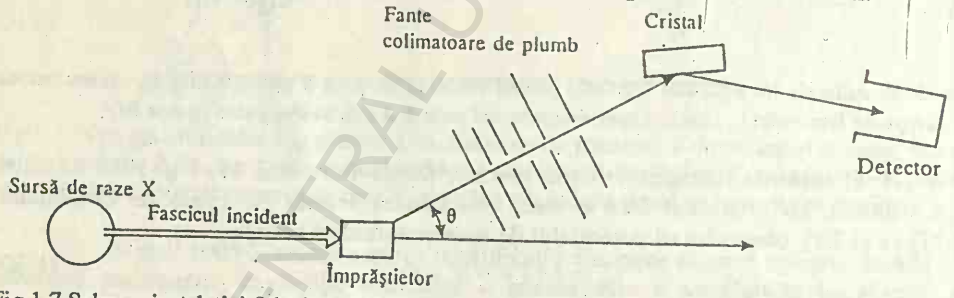


Fig.1.7 Schema instalaţiei folosite de Compton.

Aranjamentul experimental folosit de Compton este schiţat în fig.1.7. El a iradiat o ţintă de grafit cu un fascicul aproximativ monocromatic de raze X, cu lungimea de undă λ_0. Compton a măsurat intensitatea radiaţiei împrăştiate în funcţie de lungimea de undă. Rezultatele sale, ilustrate în fig.1.8, au arătat că, deşi o parte din radiaţia împrăştiată are aceeaşi lungime de undă λ_0 cu radiaţia incidentă, există o a doua componentă cu lungimea de undă λ_1 ($\lambda_1 > \lambda_0$). Acest fenomen, numit *efect Compton*, nu a putut fi explicat de modelul clasic al lui Thomson. Diferenţa în lungimea de undă dintre radiaţiile incidentă şi împrăştiată, numită *deplasarea Compton* $\Delta\lambda = \lambda_1 - \lambda_0$, este dependentă de unghiul de împrăştiere (fig.1.8) şi este proporţională cu $\sin^2(\theta/2)$, unde θ este unghiul dintre fasciculele incident şi împrăştiat. Investigaţii ulterioare au arătat că $\Delta\lambda$ este

independentă de λ_0 şi de materialul care împrăştie radiaţia şi că valoarea constantei de proporţionalitate este de $0{,}048 \cdot 10^{-10}$ m.

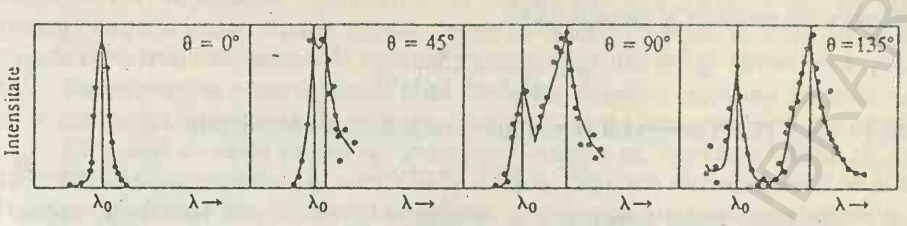


Fig.1.8 Rezultatele experimentale obţinute de Compton pentru împrăştierea razelor X pe grafit.

Pentru a înţelege deplasarea în lungimea de undă $\Delta\lambda$, Compton a sugerat că linia cu lungimea de undă λ_1 ar putea fi atribuită fotonilor radiaţiei X împrăştiate de către electronii slab legaţi ai atomilor ţintei. De fapt, tratarea acestor electroni ca fiind *liberi* constituie o bună aproximaţie, deoarece energiile lor de legătură sunt mici în comparaţie cu energia unui foton X; aceasta explică de ce rezultatele sunt independente de natura materialului folosit drept ţintă.

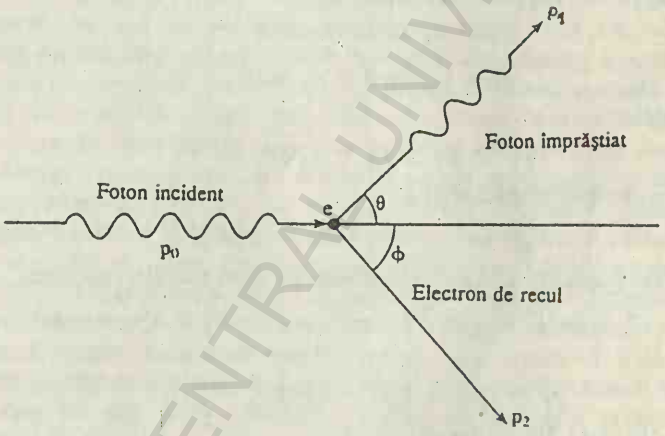


Fig.1.9 Un foton de impuls $\mathbf{p}_0$ este incident pe un electron liber e, aflat în repaus. După ciocnire, fotonul are impulsul $\mathbf{p}_1$, în timp ce electronul suferă un recul cu impulsul $\mathbf{p}_2$.

Să considerăm, acum, împrăştierea unui foton X pe un electron liber, care poate fi considerat iniţial în repaus. După ciocnire electronul suferă un recul (fig.1.9) şi, deoarece viteza sa nu este întotdeauna mică în comparaţie cu viteza luminii c, e necesar să folosim *cinematica relativistă*. Formulele relevante vor fi folosite fără a mai fi deduse [7]. În particular, energia totală E a unei particule cu masa de repaus m care se mişcă cu viteza v este dată de

$$E = \frac{mc^2}{(1 - v^2 / c^2)^{1/2}} \cdot \qquad [1.31]$$

[7] Pentru o discuţie privind teoria relativităţii restrînse, v. lucrarea lui Taylor şi Wheeler (1966).

Energia cinetică T a particulei este definită ca diferenţa dintre energia totală E şi energia de repaus mc^2, aşa încât

$$T = E - mc^2 . \qquad [1.32]$$

Impulsul corespunzător al particulei este

$$p = \frac{mv}{(1 - v^2 / c^2)^{1/2}} . \qquad [1.33]$$

şi din [1.31] şi [1.33] observăm că energia şi impulsul sunt legate prin

$$E^2 = m^2c^4 + p^2c^2 . \qquad [1.34]$$

Deoarece viteza fotonului c şi energia sa $E = h\nu = hc/\lambda$ sunt finite, vedem din [1.31] că trebuie să considerăm masa fotonului nulă, caz în care observăm că mărimea impulsului său este

$$p = E / c = h / \lambda \qquad [1.35]$$

Să aplicăm aceste formule la situaţia prezentată în fig.1.9, unde un foton cu energia $E_0 = hc/\lambda_0$ şi impulsul p_0 ($p_0 = E_0/c = h/\lambda_0$) ciocneşte un electron cu masa m, iniţial aflat în repaus. După ciocnire, fotonul are energia $E_1 = hc/\lambda_1$ şi impulsul p_1 ($p_1 = E_1/c = h/\lambda_1$), iar direcţia sa face unghiul θ cu direcţia de incidenţă, în timp ce electronul reculează cu impulsul p_2, care face un unghi ϕ cu direcţia de incidenţă. Conservarea impulsului impune ca $p_0 = p_1 + p_2$ sau, cu alte cuvinte,

$$p_0 = p_1 \cos\theta + p_2 \cos\phi \qquad [1.36a]$$

$$0 = p_1 \sin\theta - p_2 \sin\phi \qquad [1.36b]$$

de unde, găsim că

$$p_2^2 = p_0^2 + p_1^2 - 2p_0p_1 \cos\theta \qquad [1.37]$$

Din conservarea energiei rezultă relaţia

$$E_0 + mc^2 = E_1 + (m^2c^4 + p_2^2c^2)^{1/2} \qquad [1.38]$$

şi, dacă notăm cu T_2 energia cinetică a electronului după ciocnire, obţinem

$$T_2 = (m^2c^4 + p_2^2c^2)^{1/2} - mc^2 = E_0 - E_1 = c(p_0 - p_1) \qquad [1.39]$$

astfel încât

$$p_2^2 = (p_0 - p_1)^2 + 2mc(p_0 - p_1). \qquad [1.40]$$

Combinând [1.40] cu [1.37], găsim că

$$mc(p_0 - p_1) = p_0p_1(1 - \cos\theta) = 2p_0p_1 \sin^2(\theta / 2). \qquad [1.41]$$

Înmulţind ambii membri ai relaţiei [1.41] cu (h/mcp_0p_1) şi ştiind că $\lambda_0 = h/p_0$ şi $\lambda_1 = h/p_1$, obţinem, în final

$$\Delta\lambda = \lambda_1 - \lambda_0 = 2\lambda_C \sin^2(\theta / 2) \qquad [1.42]$$

unde constanta λ_C este dată de

$$\lambda_C = h / mc \qquad [1.43]$$

şi este denumită *lungimea de undă Compton* a electronului. Ecuaţia [1.42] este cunoscută ca *ecuaţia Compton*. Valoarea calculată pentru $(2\lambda_C)$ este 0,04852 Å [8] şi este în foarte bună concordanţă cu valoarea experimentală, care este 0,048 Å.

[8] Ångströmul este o unitate de lungime: 1 Å = 10^{-10} m.

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Existenţa componentei nemodificate în radiaţia împrăştiată, având aceeaşi lungime de undă λ_0 cu radiaţia incidentă, poate fi explicată presupunând că ca rezultă din împrăştierea pe electroni atât de puternic legaţi, încât reculul îl suferă întregul atom şi, deoarece $M \gg m$, deplasarea Compton $\Delta\lambda$ este neglijabilă. Din acelaşi motiv nu există deplasare Compton pentru lumina vizibilă, deoarece energia fotonului în acest caz nu mai este mare comparativ cu energia de legătură a electronilor slab legaţi. Dimpotrivă, pentru razele γ foarte dure, se observă numai linia deplasată, deoarece energiile fotonilor sunt mari în comparaţie cu energiile de legătură, chiar şi în cazul electronilor puternic legaţi.

Electronii de recul prezişi de teoria lui Compton au fost observaţi în 1923 de către W.Bothe şi, de asemenea de către C.T.R.Wilson. Puţin mai târziu, în 1925, W.Bothe şi H.Geiger au demonstrat că fotonul împrăştiat şi electronul de recul apar simultan. În sfârşit, în 1927, A.A.Bless a măsurat energia electronilor ejectaţi, pe care a găsit-o în concordanţă cu prezicerile teorici lui Compton.

1.4. SPECTRELE ATOMICE ŞI MODELUL BOHR AL ATOMULUI DE HIDROGEN

Isaac Newton a fost primul care a descompus lumina albă în culori separate, folosind dispersia într-o prismă. Totuşi, abia în 1752, T.Melvill a arătat că lumina unui gaz incandescent este compusă dintr-un număr *discret* de lungimi de undă [9], numite acum *linii de emisie*, datorită liniilor corespunzătoare care apar pe o placă fotografică. Asemenea *spectre de linii de emisie* se produc în special când are loc o descărcare electrică într-un gaz sau când o sare volatilă este pusă într-o flacără şi apoi lumina emisă este descompusă cu o prismă. S-a descoperit ulterior că atomii prezintă, de asemenea, *spectre de linii de absorbţie* atunci când sunt expuşi unui fascicul luminos cu spectru continuu. De exemplu, dacă lumina albă trece printr-un strat absorbant format din atomii unui singur element chimic şi este apoi analizată cu un spectrograf, se observă că placa fotografică este întunecată peste tot, cu excepţia unor linii neexpuse. Aceste linii trebuie deci să corespundă câtorva lungimi de undă *discrete*, care lipsesc din fondul continuu şi care au fost absorbite de către atomii stratului absorbant. Într-un experiment crucial, efectuat în 1859, G.R.Kirchhoff a arătat că, pentru un element dat, lungimile de undă ale liniilor de absorbţie coincid cu cele corespunzătoare liniilor de emisie. De asemenea, el şi-a dat seama că fiecare element are propriul spectru *caracteristic* de linii. Acest fapt are o mare importanţă, deoarece constituie baza analizei chimice prin metode spectroscopice; proprietatea este folosită şi în astrofizică pentru determinarea prezenţei diferitelor elemente chimice în Soare, stele sau în spaţiul interstelar.

O descoperire majoră în cercetarea *regularităţilor* în spectrele de linii ale atomilor a fost făcută în 1885 de către J.Balmer, care a studiat spectrul hidrogenului atomic. Aşa cum se poate vedea în fig.1.10, în domeniile vizibil şi ultravioletul apropiat, acest spectru constă dintr-o serie de linii (notate cu H_α , H_β , H_γ , ...), numită în prezent *seria Balmer*. Aceste linii se apropie pe măsură ce lungimea de undă scade şi ating o limită la lungimea de undă $\lambda = 3646$ Å. Există o anumită regularitate în acest spectru, iar Balmer a remarcat că lungimile de undă ale celor nouă linii cunoscute în acea vreme satisfac formula simplă

[9] Aceasta contrastează cu spectrul continuu al radiaţiei electromagnetice emise de suprafaţa unui solid fierbinte, discutat în paragraful 1.1. Într-adevăr, spectrele de linii sunt emise de atomi în gaze rarefiate, în timp ce într-un solid există un număr mare de atomi în vibraţie dens împachetaţi, astfel încât liniile spectrale învecinate se suprapun şi, drept rezultat, se emite un spectru continuu.

$$\lambda = C\frac{n^2}{n^2 - 4} \qquad [1.44]$$

unde C este o constantă egală cu 3646 Å, iar n este un întreg care ia valorile 3, 4, 5, ... pentru liniile H_α, H_β, H_γ, ..., respectiv. În 1889, J.R.Rydberg a descoperit că liniile seriei Balmer pot fi descrise într-un mod mai util folosind *numărul de undă* $\tilde{\nu} = 1/\lambda = \nu/c$.

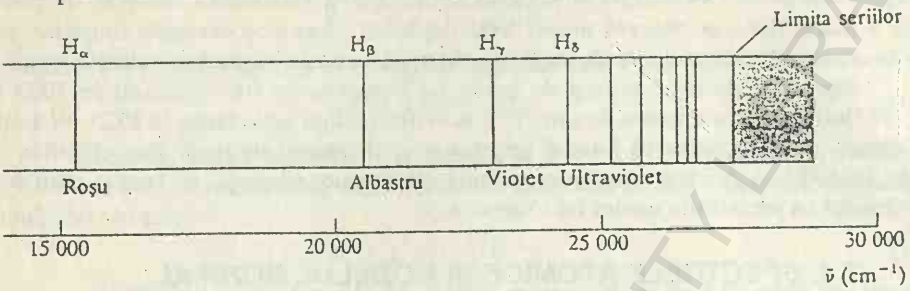


Fig.1.10 Seria Balmer a atomului de hidrogen.

După Rydberg, numerele de undă ale liniilor Balmer sunt date de

$$\tilde{\nu} = R_H\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2}\right) \qquad [1.45]$$

unde $n = 3, 4, 5, ...$, iar R_H este o constantă, numită *constanta lui Rydberg* pentru atomul de hidrogen. Valoarea ei, determinată din măsurători spectroscopice, este

$$R_H = 109677{,}58\ \text{cm}^{-1} \qquad [1.46]$$

Scrisă sub forma [1.45], formula Balmer-Rydberg a putut fi uşor generalizată şi aplicată altor serii spectrale ale atomului de hidrogen, descoperite ulterior în domeniile ultraviolet şi infraroşu. Formula Balmer-Rydberg generalizată este

$$\tilde{\nu}_{ab} = R_H\left(\frac{1}{n_a^2} - \frac{1}{n_b^2}\right); \qquad n_a = 1, 2, \ldots \quad n_b = 2, 3, \ldots \qquad [1.47]$$

unde $\tilde{\nu}_{ab}$ este numărul de undă al unei linii de absorbţie sau de emisie, iar n_a şi n_b sunt întregi pozitivi, cu $n_b > n_a$. O serie particulară de linii se obţine fixând pe n_a la o valoare întreagă pozitivă şi dând lui n_b valorile $n_a + 1$, $n_a + 2$, ... Seriile au primit diferite nume, după descoperitorii lor. În particular, seria cu $n_a = 1$ este cunoscută sub numele de seria Lyman şi se găseşte în domeniul ultraviolet al spectrului; cea cu $n_a = 2$ este seria Balmer, discutată mai sus; seriile cu $n_a = 3$, 4 sau 5 se găsesc în domeniul infraroşu şi se numesc, respectiv, seriile Paschen, Brackett şi Pfund. În interiorul fiecărei serii, liniile sunt indexate cu α, β, γ, în ordinea descreşterii lungimii de undă, aşa cum se vede în fig.1.10 pentru seria Balmer.

Din [1.47] se observă că numărul de undă $\tilde{\nu}_{ab}$ al unei linii din spectrul atomului de hidrogen se poate exprima sub forma

$$\tilde{\nu}_{ab} = T_a - T_b \qquad [1.48]$$

adică sub forma unei diferenţe între doi *termeni spectrali*

$$T_a = R_H / n_a^2, \qquad T_b = R_H / n_b^2. \qquad [1.49]$$

BCU ALEXANDRU IOAN CUZA UNIVERSITY LIBRARY

Pentru alţi atomi decât hidrogenul, formula [1.48] poate fi aplicată, însă termenii spectrali T_a şi T_b au, de obicei, forme mai complicate decât [1.49]. Deci, numărul de undă $\tilde{\nu}_{ab}$ al *oricărei* linii emise sau absorbite de către un atom poate fi exprimat ca o diferenţă între doi termeni spectrali T_a şi T_b . Un spectru atomic este deci caracterizat de un *set* de termeni spectrali, numit *sistemul de termeni* al atomului. Această generalizare a formulei Balmer-Rydberg a fost obţinută în 1908 de către Ritz. În consecinţă, dacă numerele de undă pentru trei linii spectrale sunt asociate cu trei termeni în modul următor

$$\tilde{\nu}_{ij} = T_i - T_j , \qquad \tilde{\nu}_{jk} = T_j - T_k , \qquad \tilde{\nu}_{ik} = T_i - T_k \qquad [1.50]$$

atunci avem

$$\tilde{\nu}_{ik} = (T_i - T_j) + (T_j - T_k) = \tilde{\nu}_{ij} + \tilde{\nu}_{jk} \qquad [1.51]$$

adică, un exemplu al *principiului de combinare Ritz.*

Existenţa spectrelor atomice de linii care prezintă regularităţile discutate mai sus nu poate fi explicată de către modelele de structură atomică bazate pe fizica clasică. Cum vom vedea pe scurt, N.Bohr a fost capabil să explice, în 1913, spectrul atomului de hidrogen, introducând concepţia cuantică în fizica atomului. În formularea noii sale teorii, Bohr a folosit un model atomic rezultat din cercetările lui E.Rutherford, H.W.Geiger şi E.Marsden, model pe care îl vom discuta succint.

Atomul cu nucleu

Într-o serie de experimente, Rutherford, Geiger şi Marsden au studiat împrăştierea particulelor alfa (atomi de heliu dublu ionizaţi) pe atomii din folii subţiri metalice [10] . Pentru a interpreta rezultatele acestor experimente, Rutherford a postulat în 1911 că toată sarcina pozitivă şi aproape toată masa unui atom este concentrată într-un *nucleu* încărcat pozitiv, cu dimensiuni foarte mici ($\approx 10^{-14}$ m) în comparaţie cu dimensiunile atomului luat ca întreg ($\approx 10^{-10}$ m). Predicţiile teoriei Rutherford de împrăştiere a particulelor alfa, bazate pe modelul *atomului cu nucleu*, au fost confirmate pe deplin în 1913 prin experienţele ulterioare făcute de Geiger şi Marsden.

Concordanţa foarte bună între rezultatele experimentale şi concluziile teoretice ale lui Rutherford a fost interpretată ca o stabilire a corectitudinii conceptului de atom cu nucleu. Persistau însă dificultăţile majore legate de conceptul de atom cu nucleu, datorate faptului că nu există nici o configuraţie stabilă a sarcinilor pozitive şi negative în repaus. Astfel, trebuie să se ia în considerare un *model planetar* al atomului, în care electronii încărcaţi negativ se mişcă pe nişte orbite în câmpul coulombian al nucleului încărcat pozitiv. În aceste condiţii, o particulă care se mişcă pe o traiectorie curbă suferă o acceleraţie, iar conform teoriei electromagnetice, particulele încărcate accelerate emit radiaţie, deci pierd energie. De fapt, legile fizicii clasice aplicate atomului planetar al lui Rutherford afirmă că toată energia electronilor aflaţi în mişcare de revoluţie în jurul nucleului va fi emisă într-un interval de timp de ordinul a 10^{-10} s, iar electronii vor cădea pe nucleu. Această afirmaţie contravine în mod evident realităţii şi constituie încă o dovadă a necesităţii modificării legilor clasice la scară atomică.

[10] O discuţie despre împrăştierea Rutherford se poate găsi în Bransden şI Joachaim (1983); v. şi secţiunea 13.5.

Modelul lui Bohr al atomului de hidrogen

În 1913, N. Bohr a făcut un important pas înainte. Combinând conceptele de atom cu nucleu al lui Rutherford, de cuantă a lui Planck şi de foton al lui Einstein, el a putut explica spectrul observat al atomului de hidrogen.

Bohr a presupus, ca în modelul Rutherford, că electronul dintr-un atom se mişcă pe o orbită în jurul nucleului, sub influenţa atracţiei electrostatice a acestuia. Mecanica clasică admite orbite circulare sau eliptice; Bohr a luat în considerare, pentru simplitate, orbitele circulare. El a postulat că, în locul unei infinităţi de orbite care sunt posibile în mecanica clasică, sunt permise numai anumite orbite stabile, numite stări *staţionare*. Rezultă că atomii pot exista numai pe anumite nivele de energie, cu energiile E_a, E_b, E_c ... Bohr a mai postulat că un electron de pe o orbită stabilă nu radiază energie şi că radiaţia poate avea loc numai când atomul suferă o tranziţie între două nivele permise de energie. Pentru a obţine frecvenţa radiaţiei, Bohr a folosit ideea că energia radiaţiei electromagnetice este cuantificată şi este purtată de către fotoni, fiecare foton având frecvenţa ν şi purtînd cantitatea de energie $h\nu$. Atunci, dacă un foton de frecvenţă ν este absorbit de către un atom, conservarea energiei impune ca [11]

$$h\nu = E_b - E_a \qquad [1.52]$$

unde E_a şi E_b sunt energiile atomului în stările iniţială şi finală, cu $E_b > E_a$. Analog, dacă atomul trece dintr-o stare de energie E_b într-o stare de energie mai joasă E_a, frecvenţa fotonului emis trebuie să fie cea dată de *relaţia Bohr pentru frecvenţe* [1.52].

Remarcăm că, din cauza existenţei unei relaţii frecvenţă - energie, putem folosi unităţi de frecvenţă (sau de număr de undă) pentru energie, acolo unde este cazul. De exemplu, folosind [1.52] şi faptul că frecvenţa ν corespunde unui număr de undă $\tilde{\nu} = \nu / c$, găsim că unitatea de energie (1 eV) poate fi convertită în hertzi sau cm^{-1} astfel:

$$1\,\text{eV} \equiv 2{,}41797 \times 10^{14}\ \text{Hz} \equiv 8065{,}48\ \text{cm}^{-1}. \qquad [1.53]$$

Alte transformări de unităţi sunt date în tabelul de la sfîrşitul cărţii. Remarcăm, de asemenea, că relaţia Bohr pentru frecvenţe [1.52] implică faptul că *termenii* spectroscopici pot fi interpretaţi ca fiind energiile diferitelor nivele de energie permise în atom.

În cazul atomilor cu un singur electron (hidrogenoizi) [12], Bohr a reuşit să modifice modelul clasic planetar pentru a obţine cuantificarea nivelelor de energie. Pentru a atinge acest scop, el a avansat ipoteza suplimentară că modulul momentului cinetic orbital al unui electron care se mişcă pe o orbită circulară în jurul nucleului poate lua numai una din valorile $L = nh/2\pi = n\hbar$, unde *numărul cuantic n* este un întreg pozitiv, $n = 1,2,3,...$, iar cantitatea $h/2\pi$ (care va interveni foarte des) este notată convenţional cu $\hbar$. Nivelele de energie permise pentru sistemul legat format dintr-un nucleu şi un electron pot fi determinate după cum urmează.

Să considerăm un electron care se mişcă cu o viteză nerelativistă v pe o orbită circulară de rază r în jurul nucleului. Vom face aproximaţia (pe care o vom elimina mai târziu) că nucleul este infinit greu în comparaţie cu electronul şi ca urmare, este în repaus. Forţa de atracţie coulombiană care acţionează asupra electronului, datorată interacţiei

---

[11] Aici am neglijat efectele mici de recul, care vor fi considerate mai jos.

[12] Aici, cuvântul "atom" înseamnă un atom neutru (cum este atomul de hidrogen H) sau, la fel de bine, un ion (cum este He^+, Li^{++} etc.)

acceleraţia centripetă (v^2/r), rezultând

$$Ze^2 / 4\pi\varepsilon_0 r^2 = mv^2 / r \qquad [1.54]$$

O a doua ecuaţie se obţine din postulatul lui Bohr referitor la cuantificarea momentului cinetic orbital al electronului

$$L = mvr = n\hbar, \quad n = 1, 2, 3, \ldots \qquad [1.55]$$

Din [1.54] şi [1.55], obţinem valorile permise pentru v şi r

$$v = Ze^2 / 4\pi\varepsilon_0 \hbar n \qquad [1.56]$$

şi

$$r = (4\pi\varepsilon_0)\hbar^2 n^2 / Zme^2 . \qquad [1.57]$$

Energia totală a electronului este suma dintre energia sa cinetică şi cea potenţială. Energia cinetică, T, este dată de

$$T = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{m}{2\hbar^2}\left(\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0}\right)^2 \frac{1}{n^2} . \qquad [1.58]$$

unde am folosit rezultatul [1.56]. Alegând originea scării energiei astfel, încât electronul să aibă energia totală $E = 0$ când se află în repaus şi complet separat de nucleu ($r = \infty$), energia potenţială a electronului va fi dată de $V = -Ze^2/(4\pi\varepsilon_0)r$. Astfel, folosind [1.57] avem

$$V = -\frac{Ze^2}{(4\pi\varepsilon_0)\, r} = -\frac{m}{\hbar^2}\left(\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0}\right)^2 \frac{1}{n^2} . \qquad [1.59]$$

Valorile permise obţinute de către Bohr pentru energia totală $T + V$ a electronului legat sunt date de

$$E_n = -\frac{m}{2\hbar^2}\left(\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0}\right)^2 \frac{1}{n^2}, \qquad n = 1, 2, 3, \ldots \qquad [1.60]$$

Deoarece n poate lua toate valorile întregi din intervalul $[1, +\infty)$, *spectrul energetic* corespunzător stărilor legate ale unui atom unielectronic conţine un număr infinit de nivele *discrete* de energie. Apariţia lui n în E_n ne reaminteşte că această *cuantificare a nivelelor de energie* se datorează prezenţei numărului cuantic n, care este denumit *numărul cuantic principal*, pentru a-l putea distinge de alte numere cuantice pe care le vom mai întâlni ulterior. Starea cu cea mai joasă energie este cunoscută sub numele de *stare fundamentală*; din [1.60] observăm că aceasta corespunde valorii $n = 1$. Stările corespunzătoare valorilor n = 2,3,... sunt numite *stări excitate* ale atomului, deoarece energiile lor sunt mai mari decât energia stării fundamentale; energiile stărilor excitate converg către valoarea zero atunci când $n \to \infty$. O notaţie folosită în mod obişnuit este cea în care un electron de pe nivelul de energie cu n = 1,2,3,... este identificat ca aparţinând păturii K, L, M, ..., respectiv.

Este convenabil să reprezentăm grafic spectrul energetic al unui atom folosind o *diagramă de nivele de energie*, în care energiile sunt desemnate prin linii orizontale. Figura 1.11 înfăţişează diagrama de nivele energetice a hidrogenului atomic, trasată conform predicţiei [1.60] a modelului Bohr.

Scara energetică din dreapta este în electronvolţi; scara din stânga, crescătoare de sus în jos, furnizează numărul de undă $\tilde{\nu}$ în cm^{-1}.

Folosind relaţia Bohr pentru frecvenţe [1.52], frecvenţele liniilor spectrale corespunzătoare tranziţiei dintre două nivele de energie E_a şi E_b sunt

$$\nu_{ab} = \frac{m}{4\pi\hbar^3}\left(\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0}\right)^2\left(\frac{1}{n_a^2} - \frac{1}{n_b^2}\right) \qquad [1.61]$$

unde n_a şi n_b sunt întregi pozitivi, cu $n_b > n_a$; numerele de undă corespunzătoare sunt date de $\tilde{\nu}_{ab} = \nu_{ab} / c$. Pentru cazul hidrogenului atomic, unde $Z = 1$, avem

$$\tilde{\nu}_{ab} = R(\infty)\left(\frac{1}{n_a^2} - \frac{1}{n_b^2}\right) \qquad [1.62]$$

unde constanta $R(\infty)$ este dată de

$$R(\infty) = \frac{m}{4\pi c\hbar^3}\left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\right)^2 \qquad [1.63]$$

şi unde am scris R(∞) pentru a reaminti că ne folosim de aproximaţia masei nucleare infinite. Rezultatul teoretic [1.62] are exact aceeaşi formă cu formula empirică Rydberg-Balmer [1.47]. Mai mult, teoria lui Bohr furnizează valoarea lui $R(\infty)$ în funcţie de unele constante fundamentale, iar valoarea sa poate fi comparată cu constanta experimentală Rydberg R_H care apare în [1.47]. Evaluând $R(\infty)$ din (1.63), se găseşte valoarea $R(\infty) = 109737\ \text{cm}^{-1}$, în bună (dar nu perfectă) concordanţă cu valoarea experimentală R_H dată de [1.46].

Reîntorcându-ne la [1.60], vedem că nivelele de energie Bohr pentru un atom unielectronic pot fi scrise ca

$$E_n = -I_P / n^2, \qquad n = 1, 2, 3, \ldots \qquad [1.64]$$

unde

$$I_P = \frac{m}{2\hbar^2}\left(\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0}\right)^2 = hcR(\infty)\,Z^2 = 13{,}6\,Z^2\ \text{eV}. \qquad [1.65]$$

Deoarece zeroul scării energiei a fost ales drept cel corespunzător electronului în repaus, la distanţă infinită de nucleu, cantitatea (pozitivă) de lucru mecanic necesară pentru a deplasa electronul de pe orbita n la infinit (adică pentru a ioniza atomul) este tocmai $-E_n = I_P/n^2$. Energia necesasră pentru a scoate un electron dintr-un atom aflat în starea fundamentală este numită *potenţial de ionizare* al atomului. Deoarece starea fundamentală a atomilor unielectronici corespunde lui $n = 1$, rezultă că mărimea I_P, dată de [1.65], este valoarea potenţialului de ionizare pentru atomul hidrogenoid prezisă de teoria lui Bohr (în aproximaţia masei nucleare infinite). Ionizarea atomilor se poate face în mai multe feluri, de exemplu prin procese de ciocnire sau prin absorbţia de către atom a unui foton cu frecvenţă suficient de mare. Ultimul fenomen este cunoscut sub numele de *fotoionizare* şi este procesul responsabil pentru efectul fotoelectric.

Este interesant de remarcat că dacă atomul se află iniţial într-o stare legată de energie (negativă) E_n şi apoi absoarbe o cantitate de energie mai mare decât *energia de legătură* $|E_n|$, atunci acesta va fi ionizat iar electronul expulzat va avea o *energie pozitivă*. Stările de energie pozitivă corespund situaţiei în care sistemul nucleu-electron este *nelegat*. Este clar că aceste stări sunt relevante în procesele de *ciocnire* dintre electroni şi nuclee. Într-un asemenea eveniment, un electron care are o energie cinetică iniţială şi vine de la mare distanţă este împrăştiat de către un nucleu şi după deviere se îndepărtează, fără

a forma un sistem legat cu nucleul. Deoarece energia cinetică inițială a electronului poate fi aleasă arbitrar, este clar că stările nelegate ale sistemului nucleu-electron pot avea orice energie pozitivă.

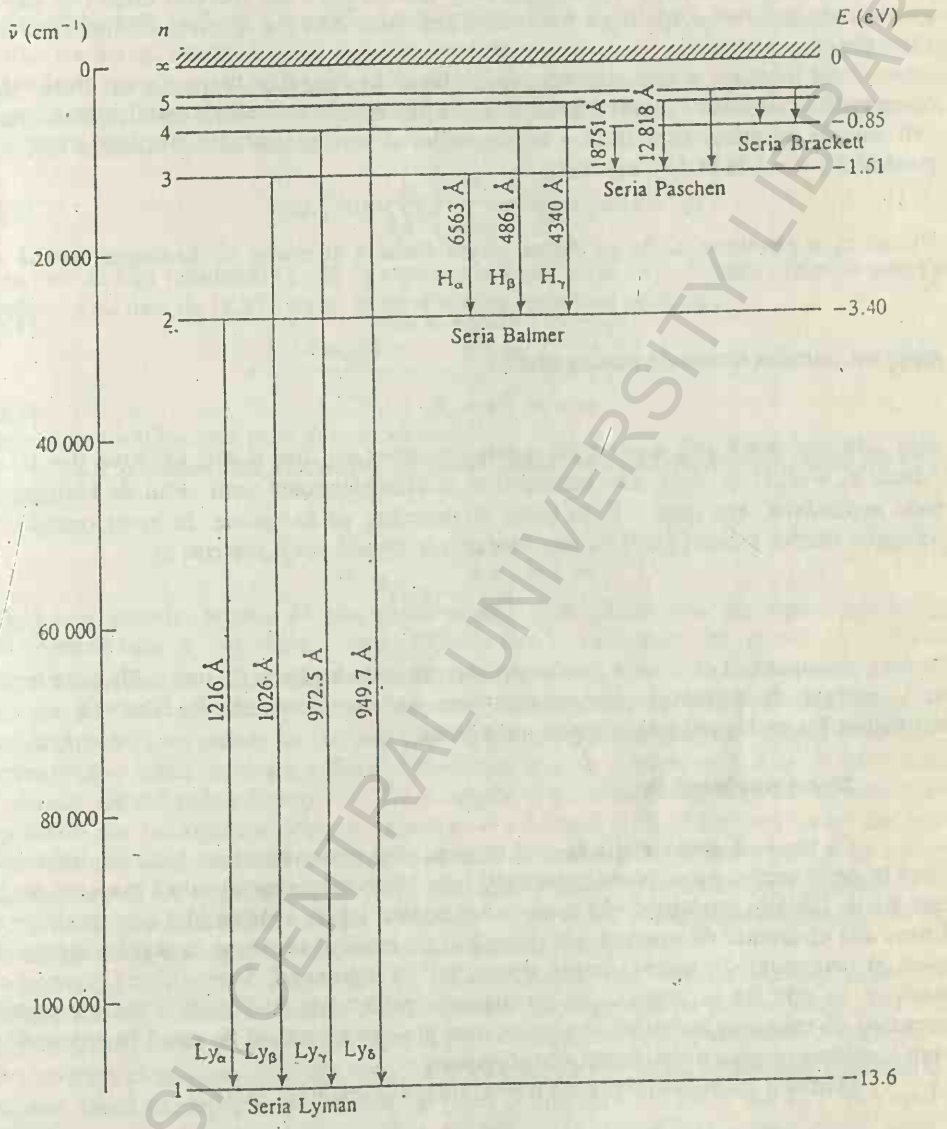


Fig. 1.11 Diagrama nivelelor energetice ale atomului de hidrogen. Scara energetică din dreapta este în electronvolți; în stânga, o altă scară, crescătoare de sus în jos, dă numărul de undă $\bar{\nu}$ în cm^{-1}. Numărul cuantic principal n, corespunzător fiecărui nivel energetic este indicat în dreptul fiecărei linii. O linie spectrală, rezultând din tranziția atomului de pe un nivel energetic pe altul este reprezentată printr-o linie verticală care unește cele două nivele energetice. Numerele de pe linie indică lungimea de undă corespunzătoare, în Ångström (1 Å = 10^{-10} m). Pentru claritate sunt reprezentate numai tranzițiile între nivelele joase.

BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITY LIBRARY

Prin urmare, raportând spectrul stărilor legate al atomului unielectronic la valoarea $E = 0$, rezultă un spectru *continuu* de energii care se extinde de la $E = 0$ la $E = \infty$ (indicat în fig. 1.11 prin haşuri). Tranziţii pot interveni nu numai între două stări legate ale spectrului discret de energii (tranziţii legat-legat), ci şi între o stare din spectrul discret şi una din spectrul continuu (tranziţie legat-liber) sau între două stări din spectrul continuu (tranziţii liber-liber).

Să evaluăm acum câteva mărimi cheie care intervin în teoria lui Bohr. Raza orbitei electronului din atomul de hidrogen aflat în starea fundamentală este cunoscută sub numele de prima rază Bohr a hidrogenului şi este notată cu a_0. Aceasta se obţine punând $Z = n = 1$ în [1.57], aşa încât

$$a_0 = (4\pi\varepsilon_0)\hbar^2 / me^2 = 5{,}29 \times 10^{-11}\ \text{m}. \qquad [1.66]$$

Viteza v_0 a electronului de pe prima orbită Bohr a atomului de hidrogen rezultă din (1.56):

$$v_0 = e^2 / 4\pi\varepsilon_0\hbar = \alpha c \qquad [1.67]$$

unde am introdus constanta adimensională

$$\alpha = e^2 / 4\pi\varepsilon_0\hbar c \qquad [1.68]$$

care este cunoscută sub numele de *constanta structurii fine* şi are valoarea $\alpha \approx 1/137$. Atunci $v_0 \approx c/137$ şi, deci, este rezonabil să tratăm electronul unui atom de hidrogen în mod nerelativist, aşa cum a făcut Bohr. Remarcăm, de asemenea, în acest context, că energiile stărilor legate [1.60] ale atomilor unielectronici pot fi rescrise ca

$$E_n = -\frac{1}{2}mc^2\,\frac{(Z\alpha)^2}{n^2}. \qquad [1.69]$$

Atunci, presupunând că Z nu e prea mare, energiile de legătură E_n sunt mici în raport cu mc^2, energia de repaus a electronului; aceasta demonstrează din nou că tratarea nerelativistă a problemei este o aproximaţie bună.

Masa nucleară finită

Cu toate că aproximaţia în care nucleul este presupus infinit greu este destul de bună în multe cazuri, ea se poate îmbunătăţi luând în considerare faptul că masa nucleului este finită. Dacă în modelul Bohr considerăm o stare legată a sistemului nucleu-electron, atunci atât electronul de masă m, cât şi nucleul de masă M se rotesc în jurul centrului de masă al sistemului. Deoarece asupra sistemului nu acţionează forţe externe, centrul de masă se va afla fie în repaus, fie în mişcare rectilinie şi uniformă. Cum nu suntem interesaţi de mişcarea atomului ca întreg, vom presupune centrul de masă în repaus şi îl vom considera origine a sistemului de coordonate.

Mărimea momentului cinetic orbital total al sistemului este [13]

$$L = \mu v r \qquad [1.70]$$

unde r este distanţa dintre nucleu şi electron, v este viteza electronului în raport cu nucleul iar μ este masa redusă:

$$\mu = mM / (m + M) \qquad [1.71]$$

In acest caz, condiţia de cuantificare Bohr pentru momentul cinetic orbital devine

[13] v.de ex. Bransden şi Joachain (1983)

$$L = \mu v r = n\hbar, \qquad n = 1, 2, 3, \ldots \qquad [1.72]$$

care este aceeaşi cu [1.55], dar cu m înlocuit prin μ.

Centrul de masă fiind în repaus în sistemul nostru de coordonate, energia cinetică a sistemului este dată de $T = \mu v^2/2$. Energia potenţială V, datorată atracţiei electrostatice dintre nucleu şi electron, este dată, în continuare, de $V = -Ze^2/(4\pi\varepsilon_0)r$, deoarece nu depinde de masele particulelor. Nivelele de energie permise pentru sistemul legat nucleu-electron sunt furnizate de un raţionament absolut similar cu cel făcut în cazul aproximaţiei masei nucleare infinite:

$$E_n = -\frac{\mu}{2\hbar^2}\left(\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0}\right)^2 \frac{1}{n^2} \qquad [1.73]$$

care este de fapt rezultatul [1.60], în care am înlocuit pe m cu μ. Similar, valorile permise pentru r sunt date de [1.57], unde, în mod analog, înlocuim pe m cu μ:

$$r = \frac{(4\pi\varepsilon_0)\hbar^2 n^2}{Z\mu e^2} = \frac{n^2}{Z}\frac{m}{\mu}a_0 = \frac{n^2}{Z}a_\mu \qquad [1.74]$$

unde $a_\mu = (m/\mu)a_0$ este *raza Bohr modificată*.

Ca o consecinţă a corecţiei de masă finită, valoarea pentru constanta Rydberg devine

$$R(M) = \frac{\mu}{m}R(\infty) = \frac{1}{1 + (m/M)}R(\infty). \qquad [1.75]$$

Masa hidrogenului atomic M este egală cu M_p, masa protonului, iar valoarea teoretică corespunzătoare a lui $R(M_p)$ este 109681 cm^{-1}, care este în acord cu valoarea experimentală [1.46] cu o precizie mai bună decât 10^{-5}.

Datorită efectului mase nucleare, toate frecvenţele liniilor spectrale ale atomilor unielectronici sunt reduse cu factorul $\mu/m = (1 + m/M)^{-1}$ în raport cu valorile calculate în aproximaţia masei nucleare infinite. Rezultatul este o *deplasare izotopică* între liniile spectrale ale diferiţilor izotopi [14]. De exemplu, o asemenea deplasare există între liniile spectrale ale hidrogenului obişnuit (proton + electron) şi cele ale izotopului său greu, deuteriul. Nucleul atomului de deuteriu, numit *deuteron*, conţine un proton şi un neutron şi deci are $Z = 1$ şi masa $M \approx 2M_p$. Raportul dintre frecvenţele corespunzătoare ale deuteriului şi cele ale hidrogenului "obişnuit" este 1,00027, fiind uşor detectabil. De fapt, deuteriul a fost descoperit datorită acestei deplasări izotopice.

O altă consecinţă a faptului că masa nucleului este finită e aceea că trebuie luat în considerare *reculul* atomului, atunci când se foloseşte relaţia de frecvenţă a lui Bohr [1.52]. Acest lucru se realizează uşor folosind conservarea impulsului şi a energiei. Să considerăm emisia sau absorbţia unui foton cu energia $h\nu$ de către un atom aflat iniţial în repaus. După tranziţie, atomul suferă un recul de impuls P, al cărui modul P este egal cu mărimea $h\nu/c$ a impulsului fotonului şi o energie cinetică $P^2/2M = (h\nu)^2/2Mc^2$, unde M este masa atomului (care este egală, în esenţă, cu masa nucleului). Dacă notăm cu ν_0 frecvenţa tranziţiei necorectate în raport cu efectul de recul, conservarea energiei dă, pentru schimbarea relativă a frecvenţei, datorată reculului (Problema 1.21)

---

[14] Reamintim că izotopii sunt atomi ai aceluiaşi element chimic, având însă mase atomice diferite. Nucleele diferiţilor izotopi conţin acelaşi număr Z de protoni şi deci au acelaşi număr atomic Z, ele diferă prin numărul de neutroni N şi, deci, au diferite numere de masă ($A = N + Z$).

$$\Delta\nu_R / \nu = \pm h\nu / 2Mc^2 \qquad [1.76]$$

unde $\Delta\nu_R = \nu - \nu_0$, semnul plus corespunzând absorbţici, iar semnul minus emisiei unui foton. Mărimea $2Mc^2$ este de ordinul a 10^9 eV (pentru un proton, $M_pc^2 \approx 9{,}4\times10^8$ eV) şi deci, pentru tranziţiile atomice care implică fotoni cu energia $h\nu$ de ordinul câtorva electronvolţi găsim că $\Delta\nu_R/\nu \approx 10^{-9}$, valoare extrem de mică. Nu în ultimul rând, ecuaţia [1.76] pare a implica faptul că spectrul atomic de absorbţie al unui atom nu este complet identic cu cel de emisie şi deci un foton emis de către un atom poate să nu fie absorbit de către un alt atom de acelaşi tip, în contradicţie cu experienţa. Acest paradox aparent va fi elucidat în Capitolul 2, unde se discută relaţia Heisenberg de nedeterminare pentru timp şi energie.

Limitele modelului Bohr

Cu toate că modelul Bohr a avut succes în prezicerea nivelelor de energie ale atomilor unielectronici, iar ideea cuantificării energiei în atomi este corectă, modelul este nesatisfăcător din multe puncte de vedere. Într-adevăr, teoria lui Bohr este o teorie hibridă care combină principii luate din teoria clasică cu postulate noi care sunt fundamental diferite de fizica clasică. De exemplu, problema stabilităţii este ocolită postulând că un electron aflat pe una din orbitele staţionare permise nu radiază energie electromagnetică, iar cuantificarea momentului cinetic este introdusă într-un mod *ad hoc*. Ipoteza că numai orbitele circulare sunt permise este de asemenea arbitrară. Mai mult, în ciuda faptului că a furnizat o explicaţie a regularităţilor observate de Moseley în spectrele de raze X (în 1913) [15], modelul Bohr nu poate fi generalizat la sistemele atomice care conţin doi sau mai mulţi electroni. Printre alte obiecţii este şi lipsa unei metode potrivite pentru a calcula rata tranziţiilor între diferite nivele de energie (când radiaţia este emisă sau absorbită) şi neputinţa de a trata sisteme nelegate. În cercetările ulterioare, W.Wilson şi A.Sommerfeld au arătat cum se ridică restricţia orbitelor circulare, iar Sommerfeld a obţinut corecţii relativiste pentru modelul Bohr. Totuşi, celelalte obiecţii persistau încă şi teoria - numită acum *teoria cuantică veche* - a fost înlocuită aproape în totalitate de către mecanica cuantică dezvoltată de E.Schrödinger, W.Heinsenberg, P.A.M.Dirac şi alţii, urmând ideile lui L.de Broglie.

Principiul de corespondenţă al lui Bohr

In anul 1923 Bohr a formulat un principiu euristic care a inspirat dezvoltarea teoriei cuantice şi care s-a dovedit de mare ajutor în dezvoltarea iniţială a teoriei cuantice. Acest principiu, cunoscut sub numele de *principiul de corespondenţă*, afirmă că *rezultatele teoriei cuantice trebuie să tindă asimptotic spre cele obţinute din fizica clasică, la limita numerelor cuantice mari*. Cu alte cuvinte, rezultatele fizicii clasice sunt "macroscopic corecte" şi pot fi considerate drept cazuri-limită ale rezultatelor mecanicii cuantice, atunci când discontinuităţile cuantice pot fi neglijate.

Ca o ilustrare a principiului de corespondenţă, să considerăm modelul Bohr pentru atomul monoelectronic şi să calculăm frecvenţa radiaţiei emise într-o tranziţie de pe nivelul de energie E_n pe cel imediat inferior E_{n-1}, când n este mare. Presupunând, pentru simplitate, că masa nucleului este infinită, din (1.61) găsim că această frecvenţă e dată de

[15] v. Bransden şi Joachain (1983).

$$\nu = \frac{m}{4\pi\hbar^3}\left(\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0}\right)^2\left[\frac{1}{(n-1)^2} - \frac{1}{n^2}\right] \qquad [1.77]$$

Dacă $n \gg 1$, avem $(n-1)^{-2} - n^{-2} \approx 2n^{-3}$ şi deci, pentru n mare

$$\nu \approx \frac{m}{2\pi\hbar^3}\left(\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0}\right)^2\frac{1}{n^3}. \qquad [1.78]$$

Pe de altă parte, în fizica clasică, un electron care se mişcă pe o orbită circulară de rază r cu o viteză v, trebuie să emită o radiaţie cu frecvenţa egală cu cea a mişcărilor sale circulare, adică $\nu_{cl} = v/(2\pi r)$. Folosind expresiile (1.56) şi (1.57) pentru v şi r, găsim că

$$\nu_{cl} = \frac{v}{2\pi r} = \frac{m}{2\pi\hbar^3}\left(\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0}\right)^2\frac{1}{n^3} \qquad [1.79]$$

rezultat care este în acord cu (1.78).

Experimentul Franck şi Hertz

Aşa cum am văzut mai sus, energiile stărilor legate ale atomilor sunt cuantificate, aşa încât sunt permise numai anumite valori discrete ale energiei. Această *cuantificare a energiei atomilor* a fost confirmată în mod direct de către un experiment efectuat de J.Franck şi G.Hertz în 1914. O schiţă a aparatului este prezentată în fig. 1.12. Într-un tub vidat, electronii sunt emişi de un catod încălzit C şi accelerati spre o grilă de sârmă G, menţinută la un potenţial V_1 pozitiv în raport cu catodul. Electronii accelerati de către potenţialul V_1 ating o energie cinetică $mv^2/2 = eV_1$. Unii dintre aceştia trec prin grilă şi sunt colectaţi de către o placă P, rezultând un curent I în circuitul colectorului. Colectorul se află la un potenţial V_2 ceva mai mic decât al grilei, $V_2 = V_1 - \Delta V$, unde $\Delta V \ll V_1$. Potenţialul mic de frânare ΔV dintre grila G şi colectorul P are ca efect reducerea uşoară a energiei cinetice a electronilor, fără a opri colectarea lor.

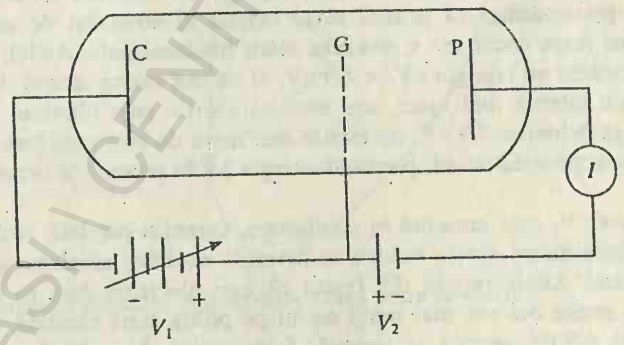


Fig.1.12 Diagrama schematică a experimentului Franck şi Hertz.

În faza următoare, tubul se umple cu vapori de mercur. Electronii se ciocnesc cu atomii de mercur şi dacă ciocnirile sunt elastice, deci nu există transfer de energie dinspre electroni către structura internă a atomilor, atunci curentul I nu va fi afectat de introducerea gazului. Aceasta se întâmplă deoarece atomii de mercur sunt prea grei pentru

a primi o energie cinetică apreciabilă în urma ciocnirii cu electroni. Electronii sunt deviaţi, dar păstrează aceeaşi energie cinetică. Dimpotrivă, dacă un electron se ciocneşte inelastic cu un atom de mercur în urma căreia pierde o enegie E, excitând atomul de mercur pe un nivel de energie internă mai mare, atunci energia lui cinetică finală va fi $mv_1^2 / 2 = (eV_1 - E)$. Dacă eV_1 este egal cu E, sau este doar cu puţin mai mare, potenţialul de frânare ΔV va fi suficient pentru a împiedica acest electron să ajungă la placa colectoare şi, deci, împiedicându-l să contribuie la valoarea curentului I.

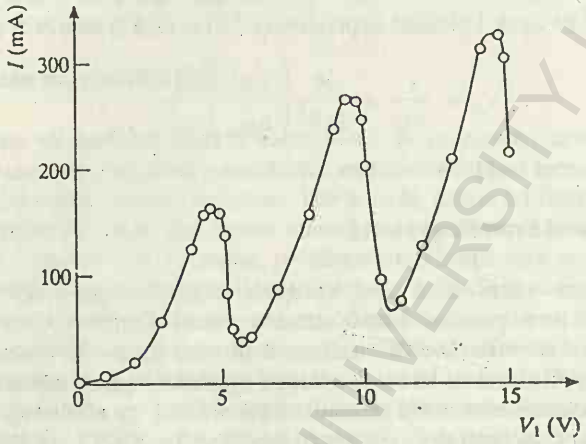


Fig.1.13 Variaţia curentului I în funcţie de tensiunea de accelerare V_1 , în experimentul Franck-Hertz.

Experimentul se desfăşoară mărind treptat V_1 de la zero şi măsurând curentul I ca funcţie de V_1. Rezultatul obţinut este ilustrat în fig. 1.13. Se observă căderea abruptă a curentului I la un potenţial V_R care pentru mercur este egal cu valoarea 4,9 eV. Rezultatul poate fi interpretat presupunând că primul nivel excitat al atomului de mercur are o energie cu 4,9 eV mai mare decât cea a nivelului stării fundamentale. Astfel, atunci când electronii care se ciocnesc au energia $eV_1 < 4{,}9$ eV, ei nu pot excita atomii de mercur pe un nivel cu o energie internă mai mare, aşa încât ciocnirile sunt elastice. Dimpotrivă, atunci când eV_1 atinge valoarea 4,9 eV, un număr mai mare de electroni care se ciocnesc excită atomii de mercur pe acest nivel, pierzând energia lor în proces; ca urmare, curentul I scade brusc.

Dacă tensiunea V_1 este crescută în continuare, curentul prezintă creşteri urmate de scăderi bruşte. Unele dintre aceste scăderi se datoresc excitării nivelelor şi mai înalte ale atomilor de mercur. Altele provin din faptul că unii electroni care se ciocnesc au energie suficientă să excite doi sau mai mulţi atomi pe prima stare excitată, aşa încât ei nu pierd energia de 4,9 eV numai o singură dată; astfel de scăderi corespunzând excitărilor multiple ale primului nivel excitat se pot observa la fiecare 4,9 eV.

Am stabilit anterior (v. [1.53]) că o energie de 1 eV corespunde la un număr de undă de 8065 cm^{-1}, aşa încât dacă interpretarea de mai sus a experimentului lui Franck şi Hertz este corectă, atunci este de aşteptat apariţia unei linii în spectrul mercurului, linie corespunzând tranziţiei de pe prima stare excitată de 4,9 eV pe starea fundamentală cu numărul de undă $4{,}9 \times 8065$ $cm^{-1} \approx 39500$ cm^{-1}. Franck şi Hertz au fost în măsură să

verifice într-adevăr existenţa unei astfel de linii şi să arate că radiaţia corespunzătoare acestui număr de undă este emisă de vaporii de mercur numai atunci când V_1 depăşeşte 4,9 eV.

Experienţa Franck şi Hertz, precum şi experienţele corespunzătoare folosind alte gaze şi vapori, constituie o excelentă confirmare a naturii discrete a nivelelor energetice ale atomilor. De asemenea, se poate verifica faptul că atunci când există energie suficientă pentru a ioniza un atom, energia electronului ejectat poate lua orice valoare pozitivă. Deci, *spectrul nivelelor energetice a unui atom constă din două părţi: energii discrete negative corespunzătoare stărilor legate şi energii continue pozitive corespunzătoare stărilor nelegate (ionizate).*

1.5. EXPERIENŢA STERN-GERLACH. MOMENTUL CINETIC ŞI SPINUL

Vom discuta în continuare un alt experiment de o importanţă fundamentală efectuat de O.Stern şi V.Gerlach în 1922, în scopul măsurării momentelor de dipol magnetic ale atomilor. Rezultatele au demonstrat, încă o dată, incapacitatea mecanicii clasice de a descrie fenomenele atomice şi au confirmat necesitatea unei teorii cuantice a momentului cinetic care a fost sugerată de modelul lui Bohr.

Să înţelegem mai întâi cum este cu putinţă ca un atom să posede un moment magnetic. În modelul Bohr al atomului de hidrogen, un electron ocupă o orbită circulară, rotindu-se cu un moment cinetic orbital L. O sarcină electrică în mişcare este echivalentă cu un curent electric, astfel că un electron mişcându-se pe o orbită închisă formează un dipol magnetic [16]. De fapt, orice model de structură atomică am adopta, este de aşteptat ca electronii să posede moment cinetic şi, corespunzător, atomii să posede momente magnetice.

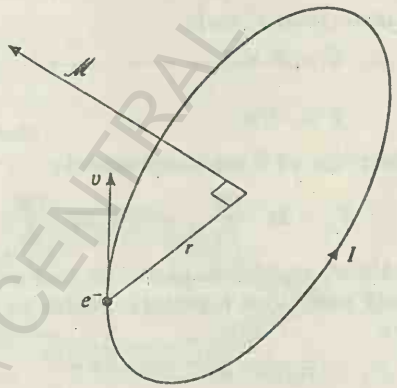


Fig. 1.14. Momentul magnetic dipolar datorat unei bucle de curent

Un curent electric circular de mărime I care delimitează o mică arie plană dA va da naştere la un moment magnetic dipolar

$$\mathcal{M} = I\,\mathrm{dA} \qquad [1.80]$$

[16] v. de ex. Duffin (1968).

BCU IAŞI \ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

unde direcţia $\mathcal{M}$ este de-a lungul normalei la planul buclei de curent, aşa cum se vede în fig. 1.14. Când curentul I este datorat unui electron care se deplasează cu o viteză v pe un cerc de rază r, acesta este dat de expresia

$$I = ev / 2\pi r . \qquad [1.81]$$

Deoarece aria închisă este πr^2, avem $\mathcal{M} = evr/2 = eL/2m$ şi cum direcţia curentului este opusă direcţiei de rotaţie a electronului,

$$\mathcal{M} = -(e / 2m)\,\mathbf{L} \qquad [1.82]$$

unde $\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$ este momentul cinetic orbital al electronului, $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$ fiind impulsul său. Condiţia de cuantificare [1.55] a lui Bohr sugerează că $\hbar$ este o unitate naturală a momentului cinetic, aşa încât vom scrie ecuaţia [1.82] sub forma

$$\mathcal{M} = -\mu_B(\mathbf{L} / \hbar) \qquad [1.83]$$

unde

$$\mu_B = e\hbar / 2m \qquad [1.84]$$

Deoarece $(L/\hbar)$ este adimensională, μ_B are dimensiunile unui moment magnetic. Mărimea este cunoscută sub numele de *magnetonul Bohr* şi are valoarea numerică

$$\mu_B = 9{,}27 \times 10^{-24}\ \mathrm{J\ T^{-1}} \qquad [1.85]$$

unde J simbolizează un joule şi T un tesla.

Interacţia cu un câmp magnetic

Dacă un atom cu un moment magnetic $\mathcal{M}$ este plasat într-un câmp magnetic $\mathcal{B}$, energia interacţiei este

$$W = -\mathcal{M} \cdot \mathcal{B} \qquad [1.86]$$

Sistemul este supus unui cuplu de torsiune Γ, unde

$$\Gamma = \mathcal{M} \times \mathcal{B} \qquad [1.87]$$

şi o forţă netă $\mathbf{F}$, unde

$$\mathbf{F} = -\nabla W . \qquad [1.88]$$

Combinând [1.86] cu [1.88], observăm, că $\mathbf{F}$ are componentele

$$F_x = \mathcal{M} \cdot \frac{\partial \mathcal{B}}{\partial x}, \quad F_y = \mathcal{M} \cdot \frac{\partial \mathcal{B}}{\partial y}, \quad F_z = \mathcal{M} \cdot \frac{\partial \mathcal{B}}{\partial z}. \qquad [1.89]$$

Dacă câmpul magnetic este uniform, dipolul magnetic nu este supus acţiunii nici unei forţe, el rotindu-se cu o frecvenţă unghiulară constantă. Pentru un electron de pe orbită, această frecvenţă unghiulară este

$$\omega_L = \mu_B \mathcal{B} / \hbar . \qquad [1.90]$$

Aceasta este denumită *frecvenţa unghiulară Larmor*. Pe de altă parte, într-un câmp magnetic neomogen, un atom este supus acţiunii unei forţe net proporţionale cu mărimea momentului magnetic.

Experienţa Stern - Gerlach

În 1921, Stern a sugerat că momentele magnetice ale atomilor pot fi măsurate prin determinarea deviaţiei unui fascicul atomic într-un astfel de câmp neomogen.
Experienţa a fost efectuată un an mai târziu de către Stern şi Gerlach. Instalaţia este prezentată schematic în fig. 1.15.

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

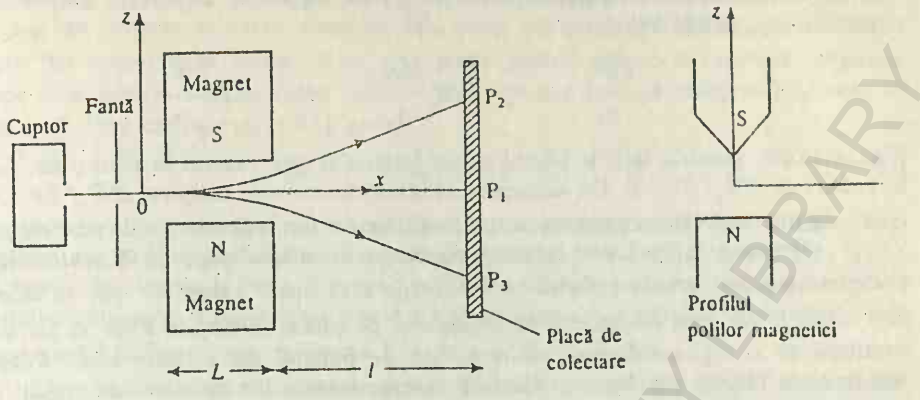


Fig. 1.15. Instalaţia Stern-Gerlach

Primele experienţe au fost făcute cu atomi de argint. O probă de argint metalic este evaporată într-un cuptor, iar o fracţie a acestor atomi, ieşind printr-un mic orificiu, este colimată printr-un sistem de fante, aşa încât aceşti atomi pătrund în regiunea câmpului magnetic sub forma unui fascicul atomic îngust şi aproape paralel. Acest fascicul trece apoi printre polii unui magnet a cărui formă permite producerea unui câmp neomogen, aşa cum se arată în fig.1.15. În final, fasciculul este detectat, ajungând pe o placă rece. Densitatea depunerii este proporţională cu intensitatea fasciculului şi cu timpul cât fasciculul cade pe placă. O cerinţă importantă pentru realizarea unui astfel de experiment cu fascicul atomic este un vid bun care să permită atomilor din fascicul să traverseze instalaţia cu o probabilitate neglijabilă de a se ciocni cu o moleculă a gazului rezidual.

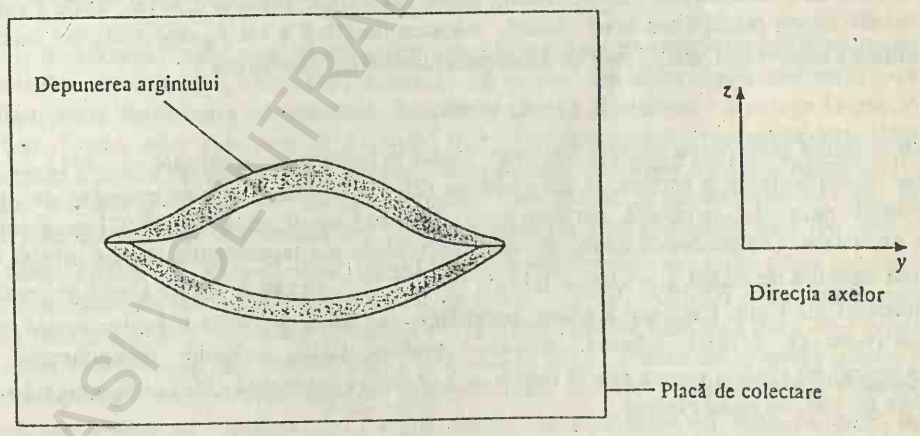


Fig. 1.16. Rezultatele experienţei lui Stern-Gerlach pentru argint. Fasciculul atomic este despicat în două componente având deviaţii în lungul axei z aproape egale şi opuse. Doar în centru, gradientul câmpului este suficient pentru a provoca despicarea. Figura este lăţită (sub formă de pată) din cauza distribuţiei de viteze ale atomilor din fascicul. Forma liniei superioare rezultă din neomogenitatea mai mare a câmpului magnetic în apropierea feţei polului superior.

BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITY LIBRARY IAŞI

Considerând forma magneţilor din fig.1.15, forţa care acţionează asupra fiecărui atom este dată prin [1.89] de

$$F_x = \mathcal{M}_z \frac{\partial \mathcal{B}_z}{\partial x}, \quad F_y = \mathcal{M}_z \frac{\partial \mathcal{B}_z}{\partial y}, \quad F_z = \mathcal{M}_z \frac{\partial \mathcal{B}_z}{\partial z}. \qquad [1.91]$$

Magnetul este simetric faţă de planul xz, iar fasciculul este cuprins în acest plan. Aceasta înseamnă că $\partial \mathcal{B}_z / \partial y = 0$. De asemenea, în afara efectelor de margine, $\partial \mathcal{B}_z / \partial x = 0$, aşa încât singura forţă care acţionează asupra atomilor din fascicul este cea de pe direcţia z.

Deoarece în fasciculul incident, direcţia momentului magnetic $\mathcal{M}$ al atomilor este complet aleatorie, era de aşteptat ca în direcţia z să apară valori ale $\mathcal{M}_z$ în domeniul $-\mathcal{M} \le \mathcal{M}_z \le \mathcal{M}$, cu consecinţa că depunerea pe placa colectoare avea să fie extinsă continuu pe o regiune dispusă simetric faţă de punctul de deflexie zero. Rezultatul surprinzător obţinut de Stern şi Gerlach în experienţele lor cu atomi de argint a fost faptul că depunerea avea forma a *două* spoturi *distincte* şi *separate* pe placa colectoare (v. fig.1.16), dispuse simetric faţă de punctul de deflexie zero. Rezultate similare au fost găsite pentru atomi de cupru şi aur, iar în lucrările de mai târziu pentru sodiu, potasiu, cesiu şi hidrogen.

Cuantificarea componentei momentului magnetic de-a lungul direcţiei definite de câmpul magnetic este denumită *cuantificare spaţială*. Aceasta presupune că şi componenta momentului cinetic pe o anumită direcţie este cuantificată, deci aceasta nu poate lua decât anumite valori. În general, pentru fiecare tip de atom, valorile lui $\mathcal{M}_z$ vor aparţine domeniului cuprins între $(\mathcal{M}_z)_{max}$ şi $-(\mathcal{M}_z)_{max}$, şi, corespunzător L_z va fi cuprins între $-(L_z)_{max}$ şi $(L_z)_{max}$. Dacă notăm cu α multiplicitatea observată a valorilor lui $\mathcal{M}_z$ (şi deci ale lui L_z), atunci putem încerca să-l interpretăm pe α şi să deducem valorile permise ale lui L, utilizând modelul lui Bohr. Într-adevăr, cuantificarea Bohr a momentului cinetic sugerează că momentul cinetic orbital există numai în unităţi întregi de $\hbar$. Putem postula că mărimea momentului cinetic orbital poate lua numai valorile $L = l\hbar$, unde l este un număr întreg pozitiv sau zero. Astfel, valoarea maximă a lui L_z este $+l\hbar$, iar valoarea minimă este $-l\hbar$. Dacă L_z este de asemenea cuantificat sub forma

$$L_z = m\hbar \qquad [1.92]$$

cu m întreg pozitiv sau negativ, ori zero, atunci m trebuie să ia valorile $-l, -l+1, \ldots, l-1, l$, iar multiplicitatea α trebuie să fie egală cu $(2l+1)$. Numărul m este cunoscut ca *număr cuantic magnetic*. În esenţă, aşa cum vom vedea în Cap. 6, rezultatul [1.92] se dovedeşte a nu fi corect în mecanica cuantică, valorile posibile ale momentului cinetic orbital fiind mai degrabă de forma $L = \sqrt{l(l+1)}\hbar$, cu $l = 0, 1, 2, \ldots$, decât de forma $L = l\hbar$ sugerată de modelul lui Bohr. Cu toate acestea, rezultatele lui Stern şi Gerlach pentru argint nu se potrivesc cu această schemă, deoarece multiplicitatea valorilor componentei z a momentului cinetic pentru argint este $\alpha = 2$. Aceasta înseamnă $(2l+1) = 2$, adică $l = 1/2$, care nu este un număr întreg.

Spinul electronului

Explicarea acestui rezultat pentru argint a apărut în 1925, când S.Goudsmit şi G.E.Uhlenbeck au analizat despicarea liniilor spectrale ale atomilor plasaţi în câmp magnetic (efectul Zeeman). Ei au arătat că această despicare putea fi explicată dacă se

presupunea că electronii, pe lângă momentul magnetic produs de mişcarea orbitală, posedau şi un *moment magnetic intrinsec* $\mathcal{M}_s$, unde componentele lui $\mathcal{M}_s$ pe o direcţie dată pot lua numai două valori, $\pm\mathcal{M}_s$. Se poate postula că acest moment magnetic intrinsec este datorat unui *moment cinetic intrinsec* sau *spin* al electronului, care se notează cu **S**. Prin analogie cu [1.83], avem

$$\mathcal{M}_s = -g_s \mu_B (S / \hbar) \qquad [1.93]$$

unde g_s este *factorul giromagnetic de spin*. Dacă introducem un număr cuantic de spin, s, analog cu l, aşa încât multiplicitatea componentei spinului pe o direcţie dată să fie $(2s+1)$, atunci pentru un electron trebuie să avem $s = 1/2$, iar valorile posibile ale componentei S_z a spinului electronului **S** pe direcţia z sunt $\pm\hbar/2$; mărimea S a spinului electronului, aşa cum se va arăta în Cap. 6, este de forma $S = \sqrt{s(s+1)}\hbar = \sqrt{3/4}\hbar$.

Deoarece momentul magnetic al unui electron este datorat parţial momentului său cinetic orbital şi parţial momentului său cinetic de spin, putem să folosim ecuaţiile [1.83] şi [1.93] pentru a scrie momentul magnetic (total) ca

$$\mathcal{M} = -\mu_B (L + g_s S) / \hbar \qquad [1.94]$$

Măsurători de precizie au arătat că factorul giromagnetic de spin al electronului g_s este foarte apropiat de 2.

Descoperirea spinului electronului este de o importanţă fundamentală. În esenţă, este ştiut acum că toate particulele au asociat un moment cinetic intrinsec (spin) şi, deci, un număr cuantic de spin s. În unele cazuri, cum este cel al pionului (mezon π), $s = 0$, în altele, cum este electronul, protonul, neutronul, avem $s = 1/2$, iar pentru alte "particule elementare" numărul cuantic de spin poate fi $s = 1$, $s = 3/2$, ... Teoria momentului cinetic de spin va fi discutată în Cap. 6.

Momentul cinetic total

Momentul cinetic total al unui atom este obţinut prin sumarea vectorială a tuturor momentelor cinetice ale particulelor conţinute de acesta. Deoarece masa nucleului este mult mai mare decât masa electronului, momentul cinetic al nucleului conduce la efecte hiperfine foarte mici care vor fi neglijate aici. De aceea, noi vom considera doar momentele cinetice ale electronilor în atom. Prin sumarea vectorială a tuturor momentelor cinetice orbitale şi de spin ale acestor electroni, vom obţine momentul cinetic total pe care-l vom nota prin **J**. O măsurătoare a componentei lui **J** pe o direcţie dată (pe care o vom numi direcţia z) prezintă doar $(2j+1)$ valori posibile, date de $m_j\hbar$, unde *numărul cuantic magnetic* m_j poate lua numai valorile $-j, -j+1, ..., j-1, j$. Astfel, j este componenta maxim posibilă a lui **J**, măsurată în unităţi $\hbar$, în orice direcţie dată. S-a găsit că j poate lua numai valori întregi sau semiîntregi : $j = 0, 1/2, 1, 3/2, ...$ Pentru un moment cinetic a cărui componentă pe o direcţie dată are multiplicitatea $(2j+1)$, o măsurătoare a mărimii momentului cinetic dă valoarea $\sqrt{j(j+1)}\hbar$. Astfel, în experienţa lui Stern-Gerlach, un fascicul atomic cu moment cinetic de mărime $\sqrt{j(j+1)}\hbar$ va produce $(2j+1)$ linii discrete pe ecranul detector, dispuse simetric faţă de punctul de deflexie zero.

Rezultatele lui Stern-Gerlach, pentru atomii de argint, pot fi explicate dacă presupunem că momentul cinetic orbital al atomului de argint este zero, dar momentul său cinetic de spin este egal cu spinul unui electron, aşa încât, pentru acest caz, $j = s = 1/2$ şi pe ecran vor apare *două* linii discrete. Experienţe similare efectuate cu

alţi atomi au confirmat principalele caracteristici care decurg direct din experienţa lui Stern-Gerlach: *cuantificarea componentei z a momentului cinetic şi existenţa spinului electronului* [17].

1.6. IPOTEZA DE BROGLIE. PROPRIETĂŢILE DE UNDĂ ALE MATERIEI ŞI GENEZA MECANICII CUANTICE

Am văzut mai înainte că radiaţia electromagnetică prezintă pe lângă proprietăţile clasice de undă şi caracteristici de particulă, ca în efectul fotoelectric şi efectul Compton. Această natură duală a radiaţiei electromagnetice, care este una dintre cele mai izbitoare trăsături datorită introducerii cuantei în fizică, a fost recunoscută, deşi neînţeleasă, în jurul anului 1923. Pe de altă parte, în acea vreme se credea că materia are o natură pur corpusculară.

În 1923-24, L. de Broglie a avansat o ipoteză îndrăzneaţă de unificare, aceea că *particulele materiale pot avea şi proprietăţi de undă*, adică, asemeni radiaţiei, ele pot avea o natură duală. Energia unui foton este dată de $E = h\nu$, unde ν este frecvenţa radiaţiei; mărimea impulsului fotonului este $p = h\nu/c = h/\lambda$, unde λ este lungimea de undă. Pentru particule materiale libere, folosind argumentele bazate pe proprietăţile pachetelor de undă [18], de Broglie a propus ca undele asociate particulelor materiale să posede, de asemenea, o frecvenţă ν şi o lungime de undă λ determinate, respectiv, de energia E şi de mărimea p a impulsului particulei prin relaţia

$$\nu = E / h \qquad [1.95]$$

şi

$$\lambda = h / p. \qquad [1.96]$$

Lungimea de undă $\lambda = \hbar/p$ este cunoscută ca *lungimea de undă de Broglie a particulei.* De remarcat că, întrucât pentru foton $\lambda\nu = c$, este necesară deci numai una din relaţiile [1.95] şi [1.96] pentru a obţine atât frecvenţa, cât şi lungimea de undă din proprietăţile corpusculare, energie şi impuls. În schimb, pentru o particulă corpusculară (având masă de repaus), sunt necesare ambele relaţii [1.95] şi [1.96] pentru obţinerea frecvenţei ν şi a lungimii de undă λ a undei asociate.

Ideea lui de Broglie oferă imediat o explicaţie *calitativă* a condiţiei cuantice [1.55] folosită în modelul Bohr al atomilor unielectronici. Într-adevăr, să presupunem că un electron dintr-un atom hidrogenoid se deplasează pe o orbită circulară de rază r, cu viteza v. Dacă acesta reprezintă o stare staţionară, unda asociată electronului trebuie să fie o undă permanentă, iar circumferinţa $2\pi r$ trebuie să cuprindă un număr întreg de lungimi de undă. Astfel

$$n\lambda = 2\pi r \qquad n = 1, 2, 3, \ldots \qquad [1.97]$$

Deoarece $\lambda = h/p$ şi $L = rp$, găsim imediat condiţia

$$L = nh / 2\pi = n\hbar \qquad [1.98]$$

---

[17] Trebuie observat că experienţele tip Stern-Gerlach nu pot fi realizate direct pe un fascicul de electroni, din cauza deflexiei fasciculului datorită forţei Lorentz.

[18] Pachetele de undă vor fi discutate în Cap. 2.

care este identică cu [1.55]. Mai târziu, în 1925 şi 1926, aceste idei calitative au fost integrate într-o teorie sistematică a mecanicii cuantice dezvoltată de E.Schrödinger şi care va fi discutată în capitolul următor.

De Broglie a scris relaţiile [1.95] şi [1.96] pentru cazul general al unei particule relativiste. Pentru o particulă liberă de masă m deplasându-se cu viteza nerelativistă v, avem $E \approx mc^2 + mv^2/2$. Acum, în aproximaţia nerelativistă, energia particulei libere, $mv^2/2$, este definită astfel încât ea nu conţine energia de repaus mc^2. Aceasta conduce la o modificare a zeroului scalei energetice, având ca efect adunarea unei frecvenţe constante $\nu_0 = mc^2/h$ la dreapta relaţiei [1.95]. În Cap. 2, vom vedea că această adunare nu are efect observabil. Deoarece $p = mv$ pentru o particulă nerelativistă, remarcăm, de asemenea, că lungimea de undă de Broglie este dată în aproximaţia nerelativistă, de

$$\lambda = h / mv \qquad [1.99]$$

Ne întoarcem acum la problema confirmării experimentale a ipotezei lui de Broglie. Să ne amintim întâi că, pentru a observa efectele de interferenţă şi difracţie caracteristice proprietăţilor ondulatorii ale luminii, anumiţi parametri geometrici ai instrumentului (cum ar fi aperturile, sau fantele) trebuie să aibă dimensiuni comparabile cu lungimea de undă a luminii. Din contră, dacă această lungime de undă este mult mai mică decât toate dimensiunile relevante ale instrumentelor optice, atunci suntem în domeniul opticii geometrice, unde efectele de interferenţă şi difracţie sunt neglijabile. Prin analogie, ne aşteptăm ca, pentru a detecta prezenţa undelor, dimensiunile "reţelei" trebuie să fie comparabile cu cele ale lungimii de undă de Broglie a particulei, $\lambda = h/p$.

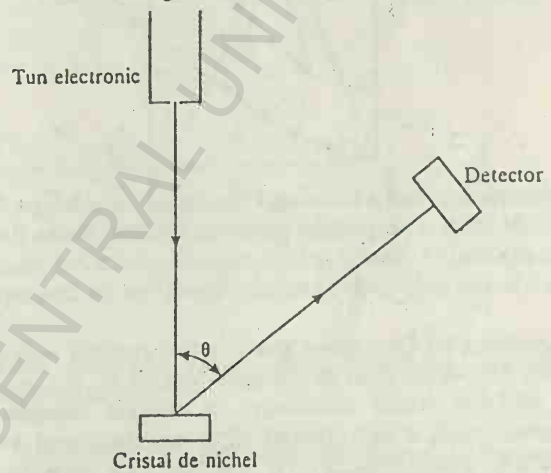


Fig. 1.17. Schema experienţei Davisson-Germer. Electronii lovesc suprafaţa monocristalului de nichel sub incidenţă normală. Numărul electronilor împrăştiaţi la un unghi θ în funcţie de direcţia de incidenţă este măsurat cu ajutorul unui detector.

Să estimăm valoarea lungimii de undă de Broglie asociată unei particule. Pentru o particulă macroscopică de masă $m = 10^{-3}$ kg, deplasându-se cu o viteză $v = 1$ ms^{-1}, găsim din [1.99] că lungimea de undă de Broglie asociată, $\lambda = 6{,}6\times10^{-31}$ m $= 6{,}6\times10^{-21}$ Å, este cu multe ordine de mărime mai mică decât orice apertură existentă. Pe de altă parte, să considerăm un electron nerelativist de masă $m = 9{,}1\times10^{-31}$ kg, accelerat într-o diferenţă de potenţial V_0, aşa încât energia sa cinetică este $mv^2/2 = eV_0$. Folosind [1.99], obţinem pentru lungimea de undă de Broglie asociată

$$\lambda = \frac{h}{(2meV_0)^{1/2}} = \frac{12{,}3}{\left[V_0(\text{Volt})\right]^{1/2}} \text{ Å} \qquad [1.100]$$

unde am folosit faptul că 1 eV = $1{,}6\times10^{-19}$ J. Astfel, lungimile de undă de Broglie asociate electronilor de energie 1; 10; 100 şi 1000 eV sunt, respectiv, 12,3; 3,89; 1,23 şi 0,39 Å, comparabile cu lungimea de undă a radiaţiei X. De aceea, în situaţii macroscopice, cum sunt cele din experienţele lui J.J.Thomson, unde fasciculele de electroni se deplasează sub influenţa câmpurilor electric şi magnetic, lungimile de undă de Broglie ale electronului sunt extrem de mici în comparaţie cu dimensiunile oricăror obstacole sau fante ale aparatului, astfel încât efectele de interferenţă sau de difracţie nu pot fi observate. Pe de altă parte, distanţele interatomice din reţeaua cristalină sunt de ordinul Ångströmilor şi, deci, exact ca în cazul radiaţiei X, un cristal poate fi utilizat ca reţea pentru a observa efectele de difracţie şi interferenţă datorate undelor asociate particulei-electron. Experienţe de acest tip au fost efectuate în 1927 de către C.J.Davisson şi L.H.Germer, şi, independent, de către G.P.Thomson.

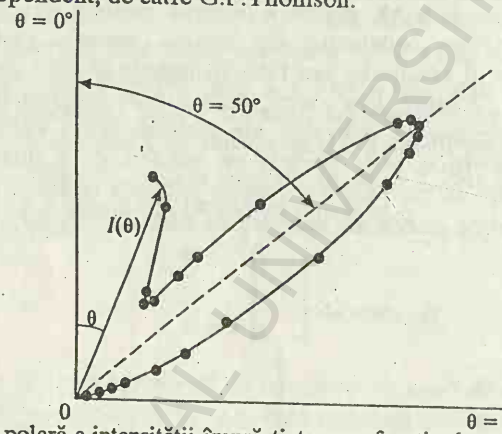


Fig. 1.18. Reprezentarea polară a intensităţii împrăştiate ca o funcţie de unghiul de împrăştiere θ, pentru electronii de 54 eV, în experienţa Davissson-Germer. Pentru fiecare unghi, intensitatea $I(\theta)$ este dată de distanţa dintre origine şi punctul curent. La θ = 50° se observă un maxim, care poate fi explicat prin interferenţa constructivă a undelor împrăştiate de către reţeaua cristalină.

În experienţa lui Davisson-Germer a fost studiată *reflexia* electronilor de către o faţă a cristalului. Electronii dintr-un filament încălzit au fost accelerați într-o diferenţă de potenţial V_0, părăsind "tunul electronic" cu energia cinetică eV_0. Acest fascicul de electroni monoenergetici a fost orientat către suprafaţa unui monocristal de nichel, sub incidenţă normală, fiind măsurat, cu ajutorul unui detector, numărul de electroni împrăştiaţi $N(\theta)$ la unghiul θ în funcţie de direcţia de incidenţă (v.fig.1.17). Rezultatele obţinute de către Davisson şi Germer pentru electronii de 54 eV sunt prezentate în fig.1.18. Se observă că intensitatea împrăştiată scade de la un maxim pentru θ = 0° la un minim în jurul lui 35° şi apoi creşte atingând un nou maxim în jurul lui 50°. Împrăştierea puternică pentru θ = 0° este explicabilă prin ambele teorii, cea corpusculară şi cea ondulatorie, dar maximul de la 50° nu poate fi explicat decât prin interferenţa constructivă a undelor împrăştiate de către reţeaua regulată cristalină.

Referindu-ne la fig.1.19, condiţia Bragg de interferenţă constructivă este

$$n\lambda = 2d \sin\theta_B \qquad [1.101]$$

unde d reprezintă distanţa dintre planele Bragg, iar n este un număr întreg. Dacă D reprezintă distanţa dintre atomi în cristal, atunci din fig.1.19 vedem că $d = D \sin\alpha$, cu $\alpha = \pi/2 - \theta_B$. Mai mult, unghiul de împrăştiere $\theta = 2\alpha$, astfel încât condiţia Bragg [1.101] devine

$$n\lambda = D \sin\theta \qquad [1.102]$$

Experienţele de difracţie a razelor X au stabilit că, pentru cristalul de nichel, distanţa atomică este $D = 2{,}15$ Å. Presupunând că maximul pentru $\theta = 50°$ corespunde difracţiei de ordinul întâi ($n = 1$), din [1.102] se vede că lungimea de undă experimentală a electronului este dată de $\lambda = (2{,}15 \sin 50°)$ Å $= 1{,}65$ Å. Pe de altă parte, lungimea de undă de Broglie a electronilor de 54 eV este 1,67 Å, valoare care concordă cu cea de 1,65 Å, în limita erorii experimentale. Variind tensiunea V_0, au fost efectuate măsurători şi la alte energii ale electronilor incidenţi, ceea ce a confirmat variaţia lui λ cu impulsul, variaţie exprimată prin relaţia [1.100], derivată din relaţia de Broglie [1.96]. Au fost observate şi maxime de ordin mai mare, corespunzând la $n > 1$ în [1.102], în concordanţă cu predicţiile teoretice.

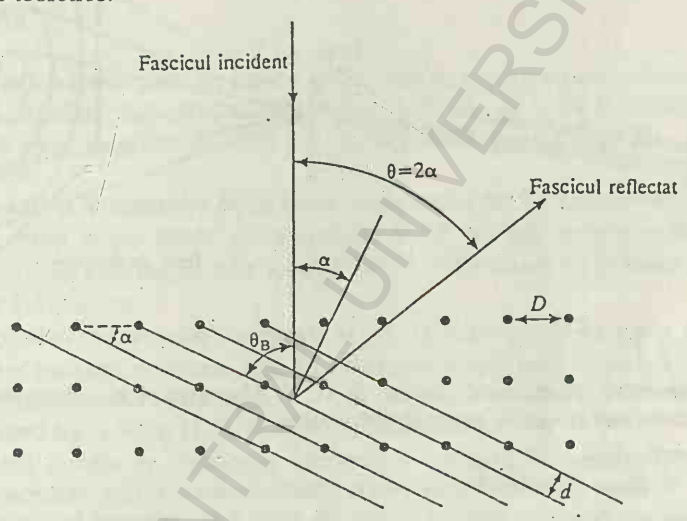


Fig.1.19 Împrăştierea undelor electronice într-un cristal. Interferenţe constructive apar la îndeplinirea condiţiei Bragg $n\lambda = 2d \sin\theta_B$.

În experienţa lui G.P.Thomson, a fost analizată *transmisia* electronilor printr-o foiţă subţire din material policristalin. Un fascicul monoenergetic de electroni a fost îndreptat către foiţă şi, după traversarea acesteia, electronii împrăştiaţi impresionează o placă fotografică (v. fig.1.20). Această metodă este analoagă metodei Debye-Scherrer, folosită în studiul difracţiei radiaţiei X. Deoarece foiţa constă dintr-o serie de microcristalite orientate haotic, electronii "clasici", comportîndu-se doar corpuscular, ar trebui să dea o imagine voalată. Cu toate acestea, rezultatul obţinut de către G.P.Thomson a fost similar cu imaginea de difracţie a radiaţiei X din metoda Debye-Scherrer, imagine care constă dintr-o serie de cercuri concentrice. Analog, când fasciculul de electroni trece printr-un monocristal, se observă imaginile Laue ca în cazul difracţiei razelor X.

Comportamentul ondulatoriu al electronilor a fost demonstrat, de asemenea, prin observarea difracţiei electronilor pe muchii şi fante. De exemplu, în 1961 C.Jönsson a

BUCHAREST CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

efectuat o experienţă de difracţie de electroni analoagă celebrei experienţe a lui T.Young cu două fante şi care, în 1803, a pus în evidenţă proprietăţile ondulatorii ale luminii. Principiul experienţei este ilustrat în fig.1.21. Jönsson a folosit electroni de 40 keV, cu lungimea de undă de Broglie $\lambda = 5\times10^{-2}$ Å. Fantele, practicate în foiţă de cupru, erau foarte mici (cca. $0{,}5\times10^{-6}$ m lărgime), distanţa dintre fante fiind $d \approx 2\times10^{-6}$ m. Franjele de interferenţă au fost observate pe un ecran situat la o distanţă $D = 0{,}35$ m de planul fantelor. Separarea s a franjelor adiacente este $s \approx D\lambda/d \approx 10^{-6}$ m. Deoarece această distanţă este foarte mică, franjele au fost mărite prin introducerea unor lentile electrostatice în spaţiul dintre fante şi ecran.

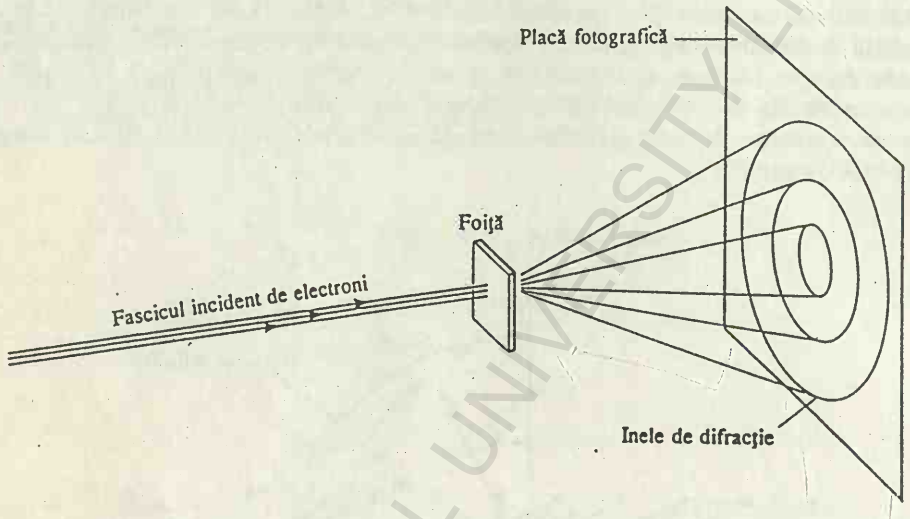


Fig.1.20 Aranjamentul experimental realizat de G. P. Thomson pentru observarea difracţiei electronilor printr-un strat subţire de material policristalin.

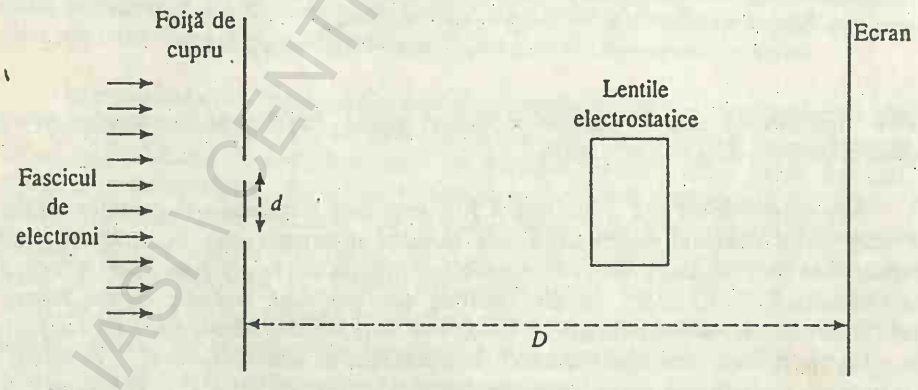


Fig.1.21 Diagrama schematică ilustrând experimentul Jönsson cu două fante.

Conform celor afirmate de de Broglie, nu numai electronii, ci *toate particulele materiale* posedă proprietăţi ondulatorii. Această universalitate a naturii ondulatorii a particulelor corpusculare a fost confirmată de o serie de experienţe. De exemplu, în 1931, I.Esterman, R.Frisch şi O.Stern au observat difracţia atomilor de heliu şi a moleculelor de

hidrogen pe un cristal. Mai târziu, a fost demonstrată difracţia neutronilor pe cristale. În toate cazurile, lungimea de undă măsurată a fost în concordanţă cu formula de Broglie [1.96].

Se cuvine a sublinia faptul că natura ondulatorie a materiei este legată direct de caracterul finit al constantei Planck *h*. Dacă *h* ar fi zero, atunci şi lungimea de undă de Broglie $\lambda = h/p$ a particulei corpusculare s-ar anula, iar particula s-ar supune legilor mecanicii clasice. Cu siguranţă că, deoarece constanta Planck este "mică" (măsurată în unităţi apropiate descrierii fenomenelor macroscopice), comportarea ondulatorie a materiei nu se manifestă la scară macroscopică. Astfel, aşa cum *optica geometrică este limita la lungimi de undă mici a opticii ondulatorii, tot aşa şi mecanica clasică poate fi considerată ca o limită la lungimi de undă mici a mecanicii ondulatorii* (sau *cuantice*). Necesitatea ca mecanica clasică să fie conţinută în mecanica cuantică în cazul limită $\lambda \to 0$ (adică $h \to 0$) este în acord cu *principiul de corespondenţă* pe care l-am discutat în secţiunea 1.4.

PROBLEME

1.1. Calculaţi puterea totală de emisie a unui corp negru la următoarele temperaturi: a) 1K; b) 300K (temperatura camerei); c) 2 000 K; d) 4 000 K. Găsiţi pentru fiecare caz în parte lungimea de undă λ_{max} la care emitanţa spectrală $R(\lambda, T)$ are valoarea maximă.

1.2. a) Calculaţi temperatura de pe suprafaţa Soarelui (în K), presupunând că acesta este un corp negru sferic cu o rază de 7×10^8 m. Intensitatea radiaţiei solare la suprafaţa Pământului este $1{,}4\times10^3$ Wm^{-2}, iar distanţa de la Soare la Pământ este de $1{,}5\times10^{11}$ m.

b) Folosind valoarea lui *T* obţinută la pct. a), determinaţi lungimea de undă λ_{max} la care emitanţa spectrală $R(\lambda, T)$ a Soarelui (considerat ca un corp negru perfect) atinge valoarea sa maximă.

1.3. Folosind legea Wien [1.5], să se arate următoarele:

a) dacă funcţia de distribuţie spectrală a radiaţiei corpului negru, $\rho(\lambda,T)$, este cunoscută pentru o temperatură, atunci această funcţie poate fi obţinută pentru orice altă temperatură (astfel că, pentru a reprezenta radiaţia corpului negru la toate temperaturile, se poate utiliza o singură curbă).

b) puterea totală de emisie este dată de $R = \sigma T^4$ (Legea Stefan-Boltzmann), unde σ este o constantă.

c) lungimea de undă λ_{max} pentru care $\rho(\lambda,T)$ - sau $R(\lambda,T)$ - are valoarea sa maximă este de forma $\lambda_{max}T = b$ (legea deplasării a lui Wien), unde *b* este o constantă.

1.4. Să se obţină legea de distribuţie spectrală Rayleigh-Jeans [1.8] ca limită la lungimi de undă mari a legii de distribuţie spectrală Planck [1.13].

1.5. Folosind legea de distribuţie spectrală Planck [1.13] pentru $\rho(\lambda,T)$, să se demonstreze că

$$\lambda_{max}T = hc / 4{,}965k$$

unde λ_{max} reprezintă lungimea de undă la care $\rho(\lambda,T)$ atinge valoarea sa maximă pentru o temperatură absolută dată, *T*. Pornind de la acest rezultat şi de la valorile *h*, *c* şi *k* date în tabelul de constante fundamentale de la sfârşitul cărţii, să se determine constanta *b* care apare în legea Wien a deplasării [1.3].

(*Indicaţie* : se rezolvă ecuaţia $d\rho/d\lambda = 0$, se pune $x = hc/\lambda kT$ şi se arată că x trebuie să satisfacă ecuaţia $x = 5(1 - e^{-x})$. Apoi, scriind $x = 5 - \varepsilon$, se arată că $\varepsilon \approx 0{,}035$, aşa încât $x = 4{,}965$ reprezintă o soluţie aproximativă).

1.6. Folosind legea Planck a distribuţiei spectrală [1.13] pentru $\rho(\lambda, T)$, să se demonstreze că densitatea energetică totală ρ_{tot} este dată de $\rho_{tot} = aT^4$, unde $a = 8\pi^5 k^4 / 15 h^3 c^3$.

(*Indicaţie* : $\int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \frac{\pi^4}{15}$.)

1.7. Să considerăm următoarele trei stele:

1. o stea roşie (ca steaua Barnard) având o temperatură de suprafaţă de 3000 K;
2. o stea galbenă (cum este Soarele) având o temperatură de suprafaţă de 6000 K, şi
3. o stea albastră (cum este Vega) având o temperatură de suprafaţă de 10.000 K.

Presupunând că aceste stele radiiază asemeni unor corpuri negre, să se obţină pentru fiecare dintre ele:

a) puterea totală de emisie;

b) lungimea de undă λ_{max} la care emitanţa lor spectrală $R(\lambda, T)$ devine maximă;

c) fracţiunea din energia lor care este radiată în domeniul vizibil din spectrul electromagnetic ($4000 \text{ Å} \le \lambda \le 7000 \text{ Å}$, unde $1 \text{ Å} = 10^{-10}$ m).

(*Indicaţie* : se foloseşte integrala dată în problema 1.6 şi se integrează numeric distribuţia spectrală a lui Planck între lungimile de undă $\lambda_1 = 4000$ Å şi $\lambda_2 = 7000$ Å).

1.8. Care este energia unui

a) foton γ, de lungime de undă $\lambda = 10^{-13}$ m?

b) foton de lumină vizibilă, de lungime de undă $\lambda = 5 \times 10^{-7}$ m?

c) foton de undă radio, de lungime de undă $\lambda = 10$ m?

1.9. Considerăm radiaţia corpului negru la temperatura absolută T. Să se arate că:

a) numărul de fotoni pe unitatea de volum este $N = 2{,}029 \times 10^7 \, T^3$ fotoni m^{-3}.

(*Indicaţie.*: $\int_0^\infty \frac{x^2}{e^x - 1} dx = 2{,}4041.$)

b) valoarea medie a energiei per foton este: $\overline{E} = 3{,}73 \times 10^{-23}$ T J.

1.10. Considerăm o placă de aluminiu la o distanţă de 1 m de sursă de ultraviolet care radiază uniform în toate direcţiile şi are o putere de 10^{-2} W. Presupunem că fotoelectronii emişi pot colecta energia lor dintr-o arie circulară a plăcii a cărei rază este o rază atomică, $r \approx 1$ Å. Presupunând, ca în fizica clasică, că energia este uniform distribuită pe toate fronturile de undă sferică care se propagă, să se estimeze timpul necesar pentru ca un fotoelectron să absoarbă o cantitate minimă de energie pentru a putea părăsi placa. Lucrul de ieşire pentru aluminiu este $W = 4{,}2$ eV.

1.11. Lucrul de ieşire fotoelectric pentru litiu este 2,3 eV.

a) Să se găsească frecvenţa de prag, ν_1, şi lungimea de undă de prag λ_1 corespunzătoare.

b) Dacă radiaţia ultravioletă cu $\lambda = 3000$ Å cade pe o suprafaţă de litiu, să se calculeze energia cinetică maximă a fotoelectronilor şi valoarea tensiunii de frânare, V_0.

1.12. Un fascicul omogen de lumină cu $\lambda = 3000$ Å şi intensitate 5×10^{-2} Wm^{-2} cade pe o suprafaţă de sodiu. Lucrul de ieşire pentru sodiu este $W = 2{,}3$ eV. Să se calculeze:

a) numărul mediu de fotoni pe m^2 şi pe secundă care lovesc suprafaţa;
b) numărul mediu de electroni emişi pe m^2 şi pe secundă;
c) energia cinetică maximă a fotoelectronilor.

1.13. Într-o experienţă de efect fotoelectric în care radiaţia monocromatică cu lungime de undă λ cade pe o suprafaţă de potasiu, s-a găsit că tensiunea de frânare este 1,91 V pentru $\lambda = 3000$ Å şi 0,88 V pentru $\lambda = 4000$ Å.
Cu aceste date, să se calculeze:
a) valoarea constantei lui Planck, ştiind că $e = 1{,}6\times10^{-19}$ C;
b) lucrul de ieşire W pentru potasiu;
c) frecvenţa de prag ν_1 pentru potasiu.

1.14. Considerăm împrăştierea unui fotoelectron de către un electron liber aflat în repaus. Referitor la Fig.1.9, să se demonstreze că:
a) unghiul de recul al electronului, ϕ, este legat de unghiul de împrăştiere al fotonului, θ, prin

$$\operatorname{tg}\phi = \frac{\operatorname{ctg}(\theta/2)}{1+\lambda_C/\lambda_0} = \frac{\operatorname{ctg}(\theta/2)}{1+E_0/mc^2},$$

unde, $E_0 = hc/\lambda_0$ este energia iniţială a fotonului, m este masa de repaus a electronului şi $\lambda_C = h/mc$ este lungimea de undă Compton pentru electron;
b) energia cinetică a electronului de recul este dată de

$$T_2 = E_0\frac{(2\lambda_C/\lambda_0)\sin^2(\theta/2)}{1+(2\lambda_C/\lambda_0)\sin^2(\theta/2)} = E_0\frac{(2E_0/mc^2)\sin^2(\theta/2)}{1+(2E_0/mc^2)\sin^2(\theta/2)}$$

1.15. Un foton de raze X cu $\lambda_0 = 1$ Å cade pe un electron liber aflat în repaus. Fotonul este împrăştiat la un unghi $\theta = 30°$ faţă de direcţia de incidenţă.
a) Să se calculeze deplasarea Compton, $\Delta\lambda$.
b) Care este unghiul de recul al electronului, ϕ (măsurat de la direcţia de incidenţă a fotonului)?
c) Care este energia cinetică T_2 a electronului de recul?
d) Ce fracţiune pierde fotonul din energia sa iniţială?

1.16. Considerăm împrăştierea Compton a unui foton cu lungimea de undă λ_0 pe un electron liber deplasându-se cu un impuls de mărime P în aceeaşi direcţie cu cea a fotonului incident.
a) Să se arate că ecuaţia Compton [1.42] devine, în acest caz:

$$\Delta\lambda = 2\lambda_0\frac{(p_0+P)c}{E-Pc}\sin^2(\theta/2)$$

unde $p_0 = h/\lambda_0$ este mărimea impulsului fotonului incident, θ este unghiul de împrăştiere al fotonului şi $E = (m^2c^4 + P^2c^2)^{1/2}$ este energia iniţială a electronului.
b) Care este valoarea maximă a impulsului electronului după ciocnire? Să se compare cu cazul $P = 0$ considerat în text.
c) Să se arate că dacă electronul liber se deplasează iniţial cu un impuls P într-o direcţie opusă fotonului incident, atunci deplasarea Compton devine:

$$\Delta\lambda = 2\lambda_0\frac{(p_0-P)c}{E+Pc}\sin^2(\theta/2)$$

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

1.17. Considerăm un foton de energie $E_0 = 2$ eV care este împrăştiat la un unghi $\theta = \pi$ de către un electron având o energie cinetică $T = 10$ GeV (1 GeV = 10^9 eV) şi deplasându-se iniţial pe o direcţie opusă faţă de cea a fotonului. Care este energia fotonului împrăştiat, E_1?
(*Indicaţie* : Folosiţi rezultatul c) de la problema 1.16).

1.18. Folosind aproximaţia masei nucleare infinite din modelul lui Bohr, să se calculeze:
a) potenţialul de ionizare (în eV);
b) lungimile de undă ale primelor trei linii din seriile Lyman, Balmer şi Paschen, pentru H, He^+ ($Z = 2$), Li^{2+} ($Z = 3$) şi C^{5+} ($Z = 6$).

1.19. Considerăm un atom cu un singur electron (sau ion) a cărui nucleu conţine A nucleoni (Z protoni şi $N = A - Z$ neutroni). Masa nucleului este dată aproximativ de $M \approx AM_p$, unde $M_p \approx 1{,}67\times10^{-27}$ kg este masa protonului. Folosind această valoare a lui M, să se obţină corecţia relativă $\Delta E/E$ a nivelelor energetice Bohr datorată masei nucleare finite, pentru cazul atomului de hidrogen ($A = 1$, $Z = 1$), deuteriu ($A = 2$, $Z = 1$), tritiu ($A = 3$, $Z = 1$) şi $^4He^+$ ($A = 4$, $Z = 2$).

1.20. Calculaţi diferenţa de lungimi de undă $\Delta\lambda$ dintre liniile H_α ale hidrogenului şi deuteriului, în seria Balmer.

1.21. Să se arate că variaţia relativă a frecvenţei unui foton absorbit sau emis de către un atom liber este

$$\frac{\nu - \nu_0}{\nu} = \pm\frac{h\nu}{2Mc^2}$$

unde, M este masa atomului şi ν_0 este frecvenţa tranziţiei necorectate pentru reculul atomului. În ecuaţia de mai sus, semnul "+" corespunde absorbţiei, iar semnul "–" corespunde emisiei fotonului.

1.22. Într-o experienţă de tip Franck-Hertz, hidrogenul atomic este bombardat de electroni. S-a găsit că valoarea curentului I scade brusc când tensiunea V_1 ia valorile 10,2 V şi 12,1 V, observându-se trei linii spectrale diferite.
a) Cărei serii spectrale aparţin aceste linii? Care sunt numerele cuantice ale stărilor iniţială şi finală în tranziţia corespunzătoare fiecărei linii spectrale?
b) Care este lungimea de undă a fiecărei linii spectrale?

1.23. Un fascicul de atomi de argint, pentru care $\mathcal{M}_z = \pm\mu_B$ trece printr-un câmp magnetic neomogen, conform schemei instalaţiei Stern-Gerlach din fig.1.15. Gradientul câmpului este $\partial\mathcal{B}_z/\partial z = 10^3$ T m^{-1}, lungimea polilor magnetului este $L = 0{,}1$ m, distanţa până la ecran este $l = 1$ m, iar temperatura cuptorului este $T = 600$ K. Presupunând că viteza atomilor de argint este egală cu $(3kT/M)^{1/2}$ (unde k este constanta Boltzmann şi M este masa atomului de argint), să se calculeze distanţa minimă de separare a celor două fascicule pe ecran (P_2P_3 din fig.1.15).

1.24. La ce energie (în eV), expresia nerelativistă [1.99] pentru lungimea de undă de Broglie va conduce la o eroare relativă de 1% pentru: a) un electron şi b) un proton?

1.25. Calculaţi lungimea de undă de Broglie pentru cazurile următoare:
a) o masă de 1 g deplasându-se cu o viteză de 1 ms^{-1};
b) un electron liber având o energie cinetică de 200 eV;
c) un electron liber având o energie cinetică de 50 GeV (1 GeV = 10^9 eV);
d) un proton liber având o energie cinetică de 200 eV.
(*Obs.*: În cazul c), folosiţi formula relativistă).

1.26. Care este energia cinetică pentru:
a) un electron;
b) o particulă α (atom de heliu dublu ionizat);
c) un neutron,
având lungimea de undă de Broglie de 1 Å?

1.27. Neutronii termici sunt neutroni în echilibru termic cu materia la o temperatură dată; ei au o energie cinetică de $3kT/2$, unde k este constanta lui Boltzmann şi T este temperatura absolută. Care este energia (în eV) şi lungimea de undă de Broglie (în Å) a unui neutron termic la temperatura camerei ($T = 300$ K)?

1.28. Să se calculeze lungimea de undă de Broglie şi energia cinetică a electronilor care suferă o difracţie Bragg de ordinul întâi pe un cristal de nichel la unghiul Bragg $\theta_B = 30°$. Distanţa atomică în cristalul de nichel este $D = 2{,}15$ Å.

1.29. Distanţa interplanară Bragg într-un cristal de NaCl este $d = 2{,}82$ Å. Să se calculeze poziţiile unghiulare pentru maximele de difracţie de ordinul întâi şi doi pentru electronii incidenţi de 100 eV care cad pe suprafaţa cristalului sub unghiul Bragg, θ_B.

1.30. Un cristal are un set de plane Bragg separate prin distanţa $d = 1{,}1$ Å. Care este cel mai mare ordin de difracţie Bragg (adică valoarea maximă n din ecuaţia [1.101]) pentru neutronii incidenţi cu o energie cinetică de 0,5 eV?
(*Indicaţie* : Unghiul Bragg maxim care poate fi atins este 90°.)

BCU IASI | CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

2 FUNCŢIA DE UNDĂ ŞI PRINCIPIUL DE NEDETERMINARE

În capitolul precedent am discutat o serie de fenomene care nu pot fi explicate în cadrul fizicii clasice. Ca rezultat al acestei evidenţe experimentale, au fost introduse concepte revoluţionare ca cele de *cuantificare* şi *dualitate undă-corpusul*.

Încercările de a construi o structură teoretică incorporând aceste concepte într-o manieră satisfăcătoare au întâmpinat dificultăţi uriaşe până ce noua teorie, numită *mecanica cuantică* a fost elaborată între anii 1925 şi 1930. Mecanica cuantică oferă o descriere consistentă a materiei la scară microscopică şi poate fi considerată ca una dintre cele mai mari realizări intelectuale ale secolului XX. Au fost propuse două formulări echivalente ale teoriei, aproape în acelaşi timp. Prima, cunoscută ca *mecanica matriceală*, a fost propusă de W.Heisenberg, M.Born şi P.Jordan în anii 1925 şi 1926. În această abordare apar numai mărimile fizic observabile, iar teoria asociază fiecărei mărimi fizice câte o matrice. Aceste matrici se supun unei algebre necomutative, ceea ce reprezintă diferenţa esenţială dintre mecanica matriceală şi mecanica clasică. A doua formă a mecanicii cuantice, numită *mecanica ondulatorie*, a fost propusă în 1925 de către E.Schrödinger, urmând ideile avansate de către de Broglie în 1923. Echivalenţa dintre mecanica matriceală şi cea ondulatorie a fost demonstrată de către Schrödinger în 1926. În esenţă, atât mecanica matriceală cât şi cea ondulatorie sunt forme particulare ale unei formulări generale a mecanicii cuantice dezvoltată de P.A.M. Dirac în 1930.

Formularea generală a mecanicii cuantice, la fel ca şi a mecanicii matriceale, necesită anumite cunoştinţe de matematică şi, de aceea, vom amâna discuţia acesteia pentru Cap. 5. Mecanica ondulatorie, pe de altă parte, este mult mai potrivită pentru un prim contact cu teoria cuantică şi aceasta este abordarea pe care o vom folosi cel mai mult în această carte. În acest capitol vom discuta ideile fundamentale care stau la baza mecanicii cuantice, în forma lor cea mai simplă. Începem cu o analiză a dualismului undă-corpuscul, introducând noţiunea de funcţie de undă şi interpretarea ei statistică. Apoi, vom construi funcţia de undă corespunzătoare particulelor cu impuls bine definit şi vom obţine funcţia de undă localizată prin suprapunerea în pachete de unde a undelor plane. După aceasta, vom discuta relaţiile de nedeterminare ale lui Heisenberg, relaţii care impun restricţii asupra preciziei măsurătorilor simultane ale perechilor de variabile "complementare", cum ar fi poziţia şi impulsul, sau timpul şi energia.

2.1. DUALISMUL UNDĂ - CORPUSCUL

În Capitolul 1, am discutat câteva experienţe care demonstrau că particulele materiale posedă şi proprietăţi ondulatorii, prezentând efecte de interferenţă şi difracţie.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Pe de altă parte, am văzut că radiaţia electromagnetică, cunoscută multă vreme ca având proprietăţi de undă, poate avea, de asemenea, şi o comportare corpusculară. Vom analiza, acum, mai în detaliu, acest dualism undă-corpuscul.

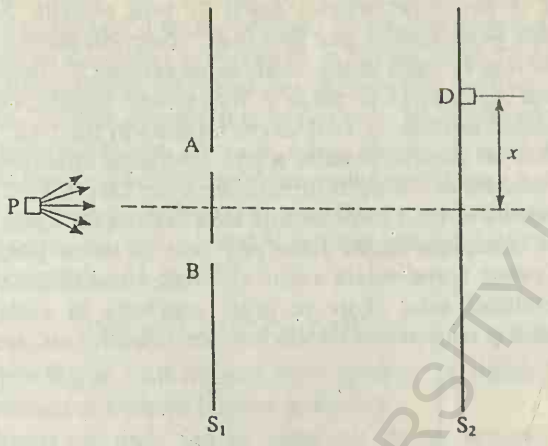


Fig. 2.1. Experienţa cu două fante. De la o sursă P, particulele monoenergetice cad pe ecranul S_1 conţinând două fante A şi B. Detectorii sunt pe al doilea ecran S_2 înregistrând numărul de particule sosite în fiecare punct. Un detector de particule D este indicat la coordonata x.

Să considerăm un experiment idealizat în care particule monoenergetice, de exemplu electroni, emise de o sursă sunt îndreptate către un ecran S_1 conţinând două fante A şi B (v. fig.2.1). La o distanţă oarecare, după acest ecran, se plasează un al doilea ecran, conţinând detectori care pot înregistra fiecare electron care loveşte ecranul S_2 într-un punct dat. La detectare, fiecare electron se comportă pur corpuscular, adică masa şi sarcina sa sunt localizate, fiind înregistrat de către un singur detector, la un moment dat. Din contră, dacă după un timp oarecare reprezentăm grafic numărul de electroni sosiţi la ecranul S_2 în funcţie de poziţie, atunci se obţine o figură de difracţie, caracteristică undelor (v. fig.2.2.*a*). Astfel, într-un singur experiment, se manifestă ambele aspecte ale electronului, cel de corpuscul şi cel de undă. O realizare a acestui experiment ideal de către Jönsson a fost descrisă în Cap. 1. Un experiment similar poate fi efectuat şi cu lumină. În acest caz, lumina poate fi detectată prin efect fotoelectric, manifestându-şi aspectul său corpuscular (fotonul), în timp ce intensitatea înregistrată prezintă o figură de difracţie caracteristică teoriei ondulatorii a luminii.

Se poate presupune întâi că figura de difracţie este într-un fel datorată interferenţei dintre electroni (sau fotoni) trecând prin cele două fante. Cu toate acestea, dacă intensitatea incidentă se reduce până ce, la orice moment, în spaţiul dintre sursă şi ecran să nu existe mai mult de o singură particulă, tot se formează figura de difracţie. Acest lucru a fost demonstrat iniţial de către G.I.Taylor în 1909, care a fotografiat figura de difracţie formată de umbra unui ac folosind o sursă foarte slabă, aşa că expunerile au durat luni de zile. Se poate trage concluzia că interferenţa nu apare între fotoni, ci este o proprietate a unui singur foton. Acelaşi lucru este valabil şi pentru particule materiale cum sunt electronii. Dacă o fantă este închisă, figura de difracţie nu apare, deci am putea deduce că atunci când ambele fante sunt deschise, particula nu este localizată înainte de a fi detectată şi, de aceea, trebuie să o considerăm ca trecând prin ambele fante!

BABEŞ-BOLYAI UNIVERSITY LIBRARY

Un alt mod de a exprima aceste fapte este acela de a considera că electronul sau fotonul se comportă ca o undă numai în timpul propagării, proprietatea sa corpusculară manifestându-se doar la detecţie. Desigur, aceasta este în totală contradicţie cu punctul de vedere clasic care ne obligă să presupunem că fiecare particulă, fiind invizibilă, trebuie să treacă fie printr-o fantă, fie prin cealaltă. Să testăm acest lucru detectând particulele pe măsură ce trec prin fante. Vom înregistra acum, particulele care au trecut prin fanta A şi au intrat în detectorii de pe ecranul S_2. Deoarece aceste particule au trecut prin fanta A, fanta B ar putea fi foarte bine închisă, caz în care distribuţia intensităţii nu va indica difracţie ci va fi ca cea ilustrată în fig.2.2.*b*. În mod similar, dacă fanta B este deschisă iar fanta A închisă, atunci distribuţia intensităţii este ca cea arătată în fig.2.2.*c*. Dacă adunăm cele două distribuţii din fig.2.2.*b* şi fig.2.2.*c*, vom obţine figura de distribuţie prezentată în fig.2.2.*d*, care este mult diferită de figura de difracţie obţinută în absenţa oricărei cunoştinţe despre fanta prin care au trecut particulele (v. fig.2.2.*a*). Prin urmare, dacă natura corpusculară a unui electron, a unui foton etc. este stabilită prin monitorizarea traiectoriei sale, el nu se poate comporta în acelaşi timp ca o undă. Aspectele ondulatoriu şi corpuscular ale electronilor, fotonilor etc. sunt *complementare*.

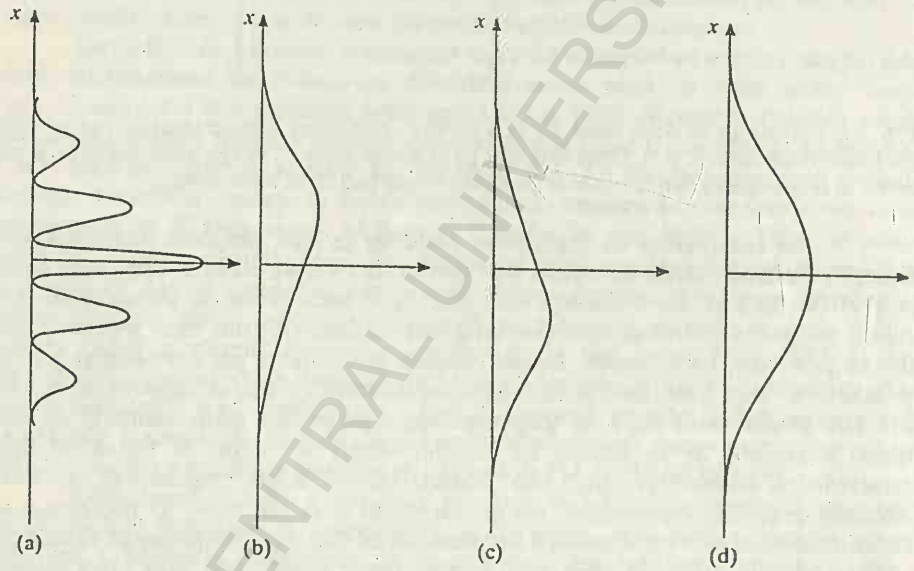


Fig.2.2. Intensitatea în punctul x de pe ecranul S_2 (v.fig.2.1).
a) Figura de difracţie, caracteristică undelor.
b) Intensitatea, cu fanta A deschisă şi B închisă.
c) Intensitatea, cu fanta B deschisă şi A închisă.
d) Distribuţia intensităţii caracteristice particulelor clasice, când A şi B sunt ambele deschise.

Să ne întoarcem, acum, la cazul în care există numai o singură particulă care traversează instalaţia la un moment dat şi ambele fante sunt deschise. Locul de pe ecranul S_2 la care o particulă dată va fi detectată nu poate fi prezis, deoarece acest lucru ar echivala cu determinarea traiectoriei, lucru care, am văzut, ar elimina figura de difracţie. Ceea ce este, însă, predictibil este distribuţia intensităţii care se construieşte după un număr mare de apariţii de evenimente individuale. Aceasta ne sugerează faptul că pentru o particulă individuală, procesul este de natură *statistică*, deci, că se poate determina doar probabilitatea P ca o particulă să ajungă la ecranul S_2, într-un anumit punct. În acest

context, prin probabilitate înţelegem numărul de apariţii ale unui eveniment împărţit la numărul total de evenimente. În acest caz, intensitatea figurii formate pe ecranul S_2 este proporţională cu probabilitatea P.

În teoria clasică a luminii, intensitatea luminoasă într-un punct este determinată de pătratul amplitudinii undei. De exemplu, în experienţa cu două fante a lui Young, intensitatea luminoasă pe ecranul detector este dată de pătratul amplitudinii undei formate prin *suprapunerea* undelor secundare provenite de la fiecare fantă. Desigur, această teorie clasică a undei nu poate fi utilizată în acest caz, deoarece ea nu ţine seama de aspectul corpuscular al luminii. Cu toate acestea, prin analogie, ea ne sugerează că şi în mecanica cuantică poate fi introdusă o *funcţie de undă*, sau o *funcţie de stare*, $\Psi(x, y, z, t)$, care joacă rolul de *amplitudine de probabilitate*. Vom vedea mai târziu că, în general, funcţia de undă Ψ este o *mărime complexă*. Atunci ne aşteptăm ca probabilitatea $P(x, y, z, t)$ de a găsi particula într-un punct dat, din volumul V, în jurul punctului de coordonate (x, y, z), la momentul t, să fie proporţională cu $|\Psi|^2$:

$$P(x, y, z) \propto \left|\Psi(x, y, z, t)\right|^2 . \qquad [2.1]$$

Ţinând cont că probabilităţile sunt numere *reale pozitive* în relaţia [2.1] am asimilat probabilitatea P cu pătratul modulului funcţiei de undă Ψ.

Fie Ψ_A funcţia de undă într-un punct dat de pe ecranul S_2, corespunzând undelor propagate prin fanta A. Similar, fie Ψ_B funcţia de undă în acelaşi punct, corespunzând undelor propagate prin fanta B. Cele două distribuţii ale intensităţii din fig.2.2.*b* şi *c*, corespunzând experienţelor efectuate cu numai o fantă deschisă, sunt determinate de distribuţiile de probabilitate respective

$$P_A \propto \left|\Psi_A\right|^2 , \quad P_B \propto \left|\Psi_B\right|^2 . \qquad [2.2]$$

Pe de altă parte, când ambele fante sunt deschise, funcţia de undă Ψ este dată de suma celor două contribuţii Ψ_A şi Ψ_B,

$$\Psi = \Psi_A + \Psi_B . \qquad [2.3]$$

Distribuţia de probabilitate corespunzătoare

$$P \propto \left|\Psi_A + \Psi_B\right|^2 \qquad [2.4]$$

determină atunci intensitatea figurii arătate în fig.2.2.*a*. Este important să observăm faptul că în [2.4] au fost însumate amplitudinile de probabilitate Ψ_A, şi Ψ_B, şi nu probabilităţile P_A şi P_B. În acest din urmă caz, nu ar fi existat posibilitatea de a obţine figura de interferenţă caracteristică teoriei ondulatorii.

2.2. INTERPRETAREA FUNCŢIEI DE UNDĂ

Analizând experimentul cu două fante, am introdus ideea că probabilitatea de a găsi o particulă într-un punct dat este proporţională cu pătratul modulului funcţiei de undă asociată particulei. Această idee poate fi reexprimată mult mai precis în forma unei ipoteze fundamentale făcută de M.Born în 1926, care poate fi formulată în modul următor. Să ne imaginăm un număr foarte mare de sisteme identice, independente, fiecare dintre ele constând dintr-o singură particulă mişcându-se sub influenţa unei forţe exterioare date. Toate aceste sisteme sunt pregătite identic, iar acest ansamblu este presupus a fi descris de către o singură funcţie de undă $\Psi(x,y,z,t)$ care conţine toată

informaţia care poate fi cunoscută despre acesta. Este postulat, atunci, că dacă sunt făcute măsurători de poziţie ale particulelor pentru fiecare dintre sisteme, probabilitatea (adică frecvenţa statistică) de a găsi particula într-un element de volum $d\mathbf{r} \equiv dx\, dy\, dz$, în jurul punctului $\mathbf{r} \equiv (x, y, z)$, la momentul t este

$$P(\mathbf{r}, t)\, d\mathbf{r} = \left|\Psi(\mathbf{r}, t)\right|^2 d\mathbf{r} \qquad [2.5]$$

astfel încât

$$P(\mathbf{r}, t) = \left|\Psi(\mathbf{r}, t)\right|^2 = \Psi^*(\mathbf{r}, t)\, \Psi(\mathbf{r}, t) \qquad [2.6]$$

este *densitatea probabilităţii de poziţie*. Astfel, observăm că interpretarea funcţiei de undă introdusă de Born este o interpretare statistică. Pentru uşurinţă, vom vorbi deseori despre funcţia de undă asociată unui sistem particular, dar aceasta trebuie înţeleasă întotdeauna că este prescurtarea pentru funcţia de undă asociată unui ansamblu de sisteme identice şi identic pregătite, aşa cum cere natura statistică a teoriei.

Deoarece probabilitatea de a găsi particula oriunde trebuie să fie unu, deducem din [2.5] că funcţia de undă $\Psi(\mathbf{r}, t)$ trebuie *normată la unitate*, adică

$$\int \left|\Psi(\mathbf{r}, t)\right|^2 d\mathbf{r} = 1 \qquad [2.7]$$

unde integrala este extinsă asupra întregului spaţiu. O funcţie de undă pentru care integrala din stânga lui [2.7] este finită, se spune că este *de pătrat integrabilă*: o astfel de funcţie de undă poate fi întotdeauna normată la unitate prin multiplicarea cu o constantă complexă.

Este important să observăm că, deoarece $|\Psi(\mathbf{r},t|^2$ este o mărime cu semnificaţie fizică, atunci două funcţii de undă care diferă una de cealaltă printr-un factor multiplicativ constant de modul unu (adică, un factor constant de fază de forma $\exp(i\alpha)$, unde α este un număr real) sunt echivalente şi satisfac aceeaşi condiţie de normare.

Principiul suprapunerii

După cum am văzut în paragraful anterior, pentru a reda efectele de interferenţă, trebuie să fie posibil *să suprapunem* funcţiile de undă. Aceasta înseamnă că dacă o stare posibilă a unui ansamblu de sisteme identice este descrisă de o funcţie de undă Ψ_1 şi o altă stare a acestui ansamblu de funcţia de undă Ψ_2, atunci orice *combinaţie liniară*

$$\Psi = c_1 \Psi_1 + c_2 \Psi_2 \qquad [2.8]$$

unde c_1 şi c_2 sunt constante, este de asemenea o funcţie de undă care descrie o stare posibilă a ansamblului.

Să scriem funcţiile de undă (complexe) Ψ_1 şi Ψ_2 sub forma

$$\Psi_1 = \left|\Psi_1\right| e^{i\alpha_1}, \qquad \Psi_2 = \left|\Psi_2\right| e^{i\alpha_2}. \qquad [2.9]$$

Folosind relaţia [2.8], găsim că pătratul modulului lui Ψ este dat de

$$\left|\Psi\right|^2 = \left|c_1\Psi_1\right|^2 + \left|c_2\Psi_2\right|^2 + 2\,\mathrm{Re}\left\{c_1 c_2^* \left|\Psi_1\right\|\Psi_2\right| \exp\left[i\,(\alpha_1 - \alpha_2)\right]\right\} \qquad [2.10]$$

deci, în general, $|\Psi|^2 \neq |c_1\Psi_1|^2 + |c_2\Psi_2|^2$, în acord cu cele discutate în secţiunea 2.1. Merită să subliniem că deşi mărimea $|\Psi|^2$ rămâne neafectată, dacă Ψ este multiplicată *global* printr-un factor de fază $\exp(i\alpha)$ (unde α este o constantă reală), aceasta depinde

însă de faza *relativă* ($\alpha_1 - \alpha_2$) a lui Ψ_1 şi Ψ_2 prin cel de-al treilea termen din membrul drept al relaţiei [2.10], care este un termen de *interferenţă*.

În final, să accentuăm faptul că spre deosebire de undele clasice (cum sunt undele sonore sau undele de apă), funcţia de undă $\Psi(\mathbf{r}, t)$ este o mărime *abstractă* a cărei interpretare este de natură *statistică*. Se presupune că această funcţie de undă oferă o descriere *completă* a stării dinamice a ansamblului. Într-adevăr, vom vedea mai târziu, cunoaşterea funcţiei de undă permite să se prevadă, pentru fiecare variabilă dinamică (poziţie, impuls, energie etc.), *distribuţia statistică* a valorilor obţinute prin măsurători.

2.3. FUNCŢIILE DE UNDĂ ALE PARTICULELOR CU IMPULS DETERMINAT

În acest paragraf vom începe să investigăm modul în care pot fi găsite funcţiile de undă considerând cazul simplu al particulelor *libere*. Experienţele relevante pentru natura corpusculară a radiaţiei electromagnetice, despre care am discutat în Cap. 1, cer să asociem câmpului electromagnetic o particulă, fotonul, a cărei energie E şi mărime p a impulsului sunt legate de frecvenţa ν şi lungimea de undă λ a radiaţiei electromagnetice prin

$$E = h\nu, \qquad p = h / \lambda. \tag{2.11}$$

Pe de altă parte, am văzut în secţiunea 1.6 că de Broglie a asociat particulelor nişte unde într-o manieră în care frecvenţa ν şi lungimea de undă λ a undei erau legate de energia particulei, E, şi mărimea p a impulsului ei prin aceleaşi relaţii [2.11]. Relaţia lui de Broglie $\lambda = h/p$ a fost confirmată prin rezultatele unui număr de experienţe care au relevat natura ondulatorie a materiei. Urmându-l pe de Broglie, vom presupune că relaţiile [2.11] se păstrează pentru toate tipurile de particule şi cuante de câmp. Introducând pulsaţia $\omega = 2\pi\nu$, numărul de undă $k = 2\pi/\lambda$ şi constanta Planck redusă $\hbar = h/2\pi$, putem scrie relaţiile [2.11] într-o formă mai simetrică

$$E = \hbar\omega, \qquad p = \hbar k. \tag{2.12}$$

Să considerăm o particulă *liberă*, de masă m, deplasându-se de-a lungul axei x, cu un impuls precizat $\mathbf{p} = p_x\hat{\mathbf{x}}$, unde $\hat{\mathbf{x}}$ este un vector unitar, pe direcţia axei x, şi o energie corespunzătoare E. Presupunând că $p_x > 0$, adică particula se deplasează în sensul pozitiv al axei x, asociem acestei particule o undă care se deplasează în aceeaşi direcţie, cu un număr de undă fixat, k. O astfel de undă este o *undă plană* şi poate fi scrisă ca

$$\Psi(x, t) = A \exp\{i[kx - \omega(k)t]\} \tag{2.13a}$$

unde A este o constantă. Această undă plană are o lungime de undă $\lambda = 2p/k$ şi pulsaţie ω. Deoarece din [2.12] avem $k = p/\hbar$ (cu $p = p_x$) şi $\omega = E/\hbar$, funcţia de undă [2.13a] poate fi exprimată ca

$$\Psi(x, t) = A \exp\{i[p_x x - E(p_x)t] / \hbar\} \tag{2.13.b}$$

În scrierea relaţiilor [2.13 a, b], am folosit $\omega(k)$ şi $E(p_x)$ ca funcţii ce vor fi specificate mai târziu. Să observăm că funcţia de undă [2.13] satisface cele două relaţii

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}\Psi = p_x \Psi \tag{2.14}$$

şi

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi = E\Psi \qquad [2.15]$$

a căror semnificaţie va reieşi curând.

Această tratare unidimensională se poate extinde uşor la cazul tridimensional. Unei particule libere de masă m, având un impuls bine definit $\mathbf{p}$ şi o energie E, îi asociem, acum, o undă plană

$$\Psi(\mathbf{r},t) = A\exp\left\{i\left[\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \omega(k)\,t\right]\right\} = \\ = A\exp\left\{i\left[\mathbf{p}\cdot\mathbf{r} - E(p)\,t\right]/\hbar\right\} \qquad [2.16]$$

unde vectorul de propagare (sau vectorul de undă) $\mathbf{k}$ este legat de impulsul $\mathbf{p}$ prin

$$\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k} \qquad [2.17]$$

cu

$$k = |\mathbf{k}| = |\mathbf{p}|/\hbar = 2\pi/\lambda \qquad [2.18]$$

iar pulsaţia ω este legată de energie prin $\omega = E/\hbar$. Din nou, funcţiile $\omega(k)$ şi $E(p)$ urmează a fi specificate mai târziu. Ecuaţia [2.15] rămâne neschimbată pentru unda plană [2.16], în timp ce ecuaţia [2.14] este înlocuită, acum, prin generalizarea sa evidentă

$$-i\hbar\nabla\Psi = \mathbf{p}\Psi \qquad [2.19]$$

unde ∇ [1] este operatorul gradient, având componentele carteziene $\left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z}\right)$. Relaţiile [2.15] şi [2.19] arată că, pentru o particulă liberă, energia şi impulsul pot fi reprezentate prin operatorii diferenţiali

$$E_{op} = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}, \qquad \mathbf{p}_{op} = -i\hbar\nabla \qquad [2.20]$$

acţionând asupra funcţiei de undă Ψ. Pentru o particulă care nu este liberă, variabilele dinamice E şi $\mathbf{p}$ sunt reprezentate tot prin aceşti operatori diferenţiali, acesta fiind un *postulat* al mecanicii ondulatorii.

Conform discuţiilor din paragraful 2.2, funţiile de undă trebuie să fie normate la unitate, dacă se menţine interpretarea statistică. Pentru sisteme unidimensionale, condiţia de normare [2.7] se reduce la

$$\int_{-\infty}^{+\infty}|\Psi(x,t)|^2\,dx = 1 \qquad [2.21]$$

Cu toate acestea, unda plană [2.13] nu satisface această cerinţă, deoarece, în acest caz, integrala din stânga lui [2.21] este dată de

$$\int_{-\infty}^{+\infty}|\Psi(x,t)|^2\,dx = |A|^2\int_{-\infty}^{+\infty}dx \qquad [2.22]$$

şi, deci, nu există. În mod similar, unda plană tridimensională [2.16] nu poate fi normată, conform relaţiei [2.7]. Pentru a ieşi din această dificultate, există două căi. Prima este aceea de a renunţa la conceptul de probabilităţi *absolute* când avem de a face cu funcţii de undă ca cele date de expresiile [2.13] sau [2.16] şi care nu sunt de pătrat inegrabil. În

[1] Simbolul ∇ (nabla) reprezintă un operator diferenţial cu caracter vectorial: în produs scalar el se citeşte *div* sau *grad*, în funcţie de caracterul mărimii asupra căreia a fost aplicat, iar în produs vectorial el se citeşte *rot*. [N.T.]

POLITEHNICA BUCUREŞTI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

schimb, $|\Psi(\mathbf{r},t)|^2$ se poate interpreta ca posibilitatea *relativă* de a găsi particula la un moment t, într-un element de volum dr, centrat în jurul lui r, astfel încât raportul $|\Psi(\mathbf{r}_1,t)|^2/|\Psi(\mathbf{r}_2,t)|^2$ exprimă probabilitatea de a găsi particula cuprinsă în elementul de volum, centrat în jurul lui $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1$, comparată cu probabilitatea de a o găsi cuprinsă în acelaşi element de volum la $\mathbf{r} = \mathbf{r}_2$. Pentru cazul particular al undei plane [2.16], vedem că $|\Psi|^2 = |A|^2$, deci şansa de a găsi particula în orice punct este aceeaşi. Unda plană [2.16] descrie, deci, o situaţie *ideală* a unei particule libere având un impuls bine definit, dar care este complet *"delocalizată"*. Acest lucru ne sugerează cea de-a doua cale de a ieşi din dificultate, care constă în a renunţa la cerinţa ca particula liberă să aibă un impuls bine determinat în mod exact şi de a suprapune undele plane corespunzătoare diferitelor impulsuri pentru a forma un *pachet de undă* localizat, care să fie normat la unitate. Aceasta este problema asupra căreia ne vom îndrepta acum atenţia.

2.4. PACHETE DE UNDĂ

Am văzut în paragraful precedent că undele plane, ca cele descrise de [2.13] sau [2.16], asociate particulelor libere cu impuls definit, sunt complet delocalizate. Pentru a descrie o particulă ce aparţine unei anumite regiuni din spaţiu se poate forma un *pachet de unde*, suprapunând unde plane cu diferite numere de undă. Desigur, în acest caz, impulsul nu va mai avea o valoare precisă, dar vom construi un pachet de unde care "reprezintă" o particulă având valori destul de precizate atât ale impulsului cât şi ale poziţiei.

Să începem prin a considera cazul unidimensional. În vederea descrierii unei particule libere conţinute într-o regiune de pe axa x, să suprapunem unde plane de forma [2.13], unde vom permite, acum, ca $p_x = \hbar k$ să fie atât pozitiv, cât şi negativ. Cea mai generală suprapunere de acest tip este dată de integrala

$$\Psi(x,t) = (2\pi\hbar)^{-1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i[p_x x - E(p_x)t]/\hbar} \phi(p_x)\, dp_x \qquad [2.23]$$

unde, factorul $(2\pi\hbar)^{-1/2}$ din faţa integralei a fost ales în mod convenabil pentru cele ce urmează. Funcţia $\phi(p_x)$ este amplitudinea undei plane corespunzătoare momentului p_x. În general, aceasta este o funcţie complexă, dar pentru scopul nostru actual, este suficientă discutarea cazului în care $\phi(p_x)$ este reală.

Să presupunem că $\phi(p_x)$ prezintă un maxim ascuţit pentru o valoare $p_x = p_0$, scăzând rapid către zero în afara intervalului $(p_0 - \Delta p_x, p_0 + \Delta p_x)$. Scriind [2.23] sub forma

$$\Psi(x,t) = (2\pi\hbar)^{-1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\beta(p_x)/\hbar} \phi(p_x)\, dp_x \qquad [2.24]$$

unde

$$\beta(p_x) = p_x x - E(p_x)\, t \qquad [2.25]$$

observăm că $|\Psi(x,t)|$ este maxim, când $\beta(p_x)$ este aproape constantă în vecinătatea lui $p_x = p_0$. Într-adevăr, dacă $\beta(p_x)$ ar varia semnificativ în intervalul $(p_0 - \Delta p_x, p_0 + \Delta p_x)$, atunci factorul $\exp[i\beta(p_x)/\hbar]$ ar oscila rapid, astfel încât valoarea integralei din membrul drept în relaţia [2.24] ar fi mică. Astfel, $|\Psi(x,t)|$ va avea valori semnificative doar într-o zonă limitată, atingând valoarea sa maximă când este satisăcută *condiţia de fază constantă*

$$\left[\frac{d\beta(p_x)}{dp_x}\right]_{p_x=p_0} = 0 \qquad [2.26]$$

Această condiţie determină *centrul pachetului de unde* care, folosind [2.25], se observă că se deplasează după legea

$$x = v_g t \qquad [2.27]$$

unde

$$v_g = \left[\frac{dE(p_x)}{dp_x}\right]_{p_x=p_0} \qquad [2.28]$$

Conform relaţiei [2.27], înseamnă că centrul pachetului de unde se mişcă cu o viteză constantă v_g, care este denumită *viteza de grup* a pachetului. Din [2.28] şi din faptul că $E = \hbar\omega$ şi $p_x = \hbar k$, viteza de grup mai poate fi scrisă şi ca

$$v_g = \left[\frac{d\omega(k)}{dk}\right]_{k=k_0} \qquad [2.29]$$

cu $k_0 = p_0/\hbar$. Să remarcăm că această viteză este, în general, diferită de *viteza de fază*, v_{ph}, care este viteza de propagare a undelor plane individuale [2.13] şi care, pentru o undă plană particulară $A \exp[i(k_0x - \omega(k_0)t]$ este dată de

$$v_{ph} = \frac{\omega(k_0)}{k_0} = \frac{E(p_0)}{p_0}. \qquad [2.30]$$

La limita macroscopică, mişcarea particulei trebuie să fie fie guvernată de legile mecanicii clasice, în conformitate cu principiul de corespondenţă (v.secţiunea 1.4). La această limită, întinderea pachetului de unde este neglijabilă, astfel încât viteza de grup v_g poate fi identificată cu viteza clasică, $v = p_0/m$, a particulei

$$v_g = v = p_0 / m \qquad [2.31]$$

Combinând acest rezultat cu [2.28], putem să determinăm dependenţa funcţională a lui $E(p_x)$ de p_x. Avem

$$dE(p_x) / dp_x = p_x / m \qquad [2.32]$$

aşa încât $E(p_x) = p_x^2/2m + const.$ Putem lua constanta de integrare egală cu zero, deoarece zeroul energiei poate fi ales arbitrar, de interes fizic fiind numai *diferenţele de energie*. De aici, avem

$$E(p_x) = p_x^2 / 2m \qquad [2.33]$$

Trebuie observat că, deoarece $E = h\nu$, valoarea absolută a frecvenţei nu are semnificaţie fizică în mecanica cuantică, în contrast cu teoria ondulatorie clasică (de exemplu, undele sonore). Remarcăm că, deoarece, în cazul nostru, $E(p_0) = p_0^2/2m$, viteza de fază [2.30] este dată de

$$v_{ph} = \frac{p_0^2 / 2m}{p_0} = \frac{p_0}{2m} = \frac{v_g}{2}. \qquad [2.34]$$

Să ne întoarcem la expresia [2.23] a pachetului de unde şi să exprimăm $E(p_x) = p_x^2/2m$ sub forma

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$E(p_x) = \frac{p_0^2}{2m} + \frac{p_0}{m}(p_x - p_0) + \frac{(p_x - p_0)^2}{2m} = \tag{2.35}$$

$$= E(p_0) + v_g(p_x - p_0) + \frac{(p_x - p_0)^2}{2m}.$$

Deoarece funcţia $\phi(p_x)$ din [2.23] este neglijabilă cu excepţia intervalului $(p_0 - \Delta p_x, p_0 + \Delta p_x)$, putem neglija termenul al treilea din membrul drept al relaţiei [2.35], cu condiţia ca t să fie suficient de mic, astfel încât

$$\left(\Delta p_x\right)^2 t / 2m\hbar \ll 1 \tag{2.36}$$

Într-adevăr, dacă este satisfăcută condiţia [2.36], atunci mărimea $\exp[-i(p_x - p_0)^2 t/2m\hbar]$ care apare în integrand la dreapta lui [2.23] este aproximativ egală cu unu. Făcând această aproximaţie, ecuaţia [2.23] se reduce la

$$\Psi(x,t) = e^{i\left[p_0 x - E(p_0)t\right]/\hbar} F(x,t) \tag{2.37}$$

unde

$$F(x,t) = \left(2\pi\hbar\right)^{-1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i(p_x - p_0)(x - v_g t)/\hbar} \phi(p_x)\, dp_x. \tag{2.38}$$

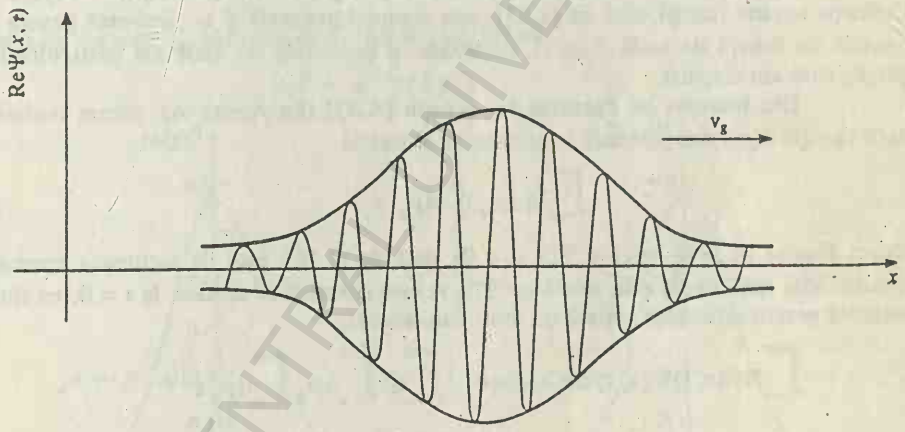


Fig.2.3. Funcţia $Re\Psi(x, t)$ pentru un pachet de unde, propagându-se de-a lungul axei x, cu viteza de grup v_g.

Pachetul de unde [2.37] este produsul dintre unda plană de lungime de undă $\lambda_0 = h/|p_0|$, şi pulsaţia $\omega_0 = E(p_0)/\hbar$, înmulţit cu o amplitudine *modulatoare*, sau funcţia *anvelopă*, $F(x, t)$, astfel că $|\Psi(x,t)|^2 = |F(x,t)|^2$. Deoarece

$$F(x, t = 0) = F(x + v_g t, t) \tag{2.39}$$

aceeastă funcţie anvelopă se propagă *fără schimbarea formei*, cu viteza v_g (v. fig.2.3). Trebuie reţinut că această afirmaţie este adevărată la momentul t, numai cu satisfacerea condiţiei [2.36]; la momente ulterioare, pe măsură ce se propagă, forma pachetului de unde se va modifica.

BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITY LIBRARY

Transformate Fourier şi funcţia de undă în reprezentarea impulsului

Revenind la pachetul de unde [2.23], definind $\Psi(x) \equiv \Psi(x, t = 0)$ şi utilizând rezultatele din Anexa A, observăm că funcţiile

$$\psi(x) = (2\pi\hbar)^{-1/2} \int e^{ip_x x/\hbar} \phi(p_x)\, dp_x \qquad [2.40]$$

şi

$$\phi(p_x, t) = (2\pi\hbar)^{-1/2} \int e^{-ip_x x/\hbar} \psi(x)\, dx \qquad [2.41]$$

sunt fiecare transformata Fourier a celeilalte. Mai general, la momentul t, putem introduce o funcţie $\Phi(p_x, t)$, astfel încât

$$\Psi(x, t) = (2\pi\hbar)^{-1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{ip_x x/\hbar} \Phi(p_x, t)\, dp_x \qquad [2.42]$$

şi

$$\Phi(p_x, t) = (2\pi\hbar)^{-1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ip_x x/\hbar} \Psi(x, t)\, dx \qquad [2.43]$$

care sunt, de asemenea, fiecare transformata Fourier a celeilalte. Funcţia $\Phi(p_x, t)$ este numită *funcţia de undă în reprezentarea impulsului* şi observăm că $\phi(p_x) = \Phi(p_x, t = 0)$. Definiţia acestei funcţii, dată de [2.43], este complet generală şi se păstrează pentru toate tipurile de funcţii de undă $\Psi(x, t)$, incluzând şi pachetele de unde ale particulei libere despre care am discutat.

Din teorema lui Parseval (v. ecuaţia [A.43] din Anexa A), putem deduce că, dacă funcţia $\phi(p_x)$ este normată la unitate, în sensul că

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\phi(p_x)|^2\, dp_x = 1 \qquad [2.44]$$

atunci funcţia de undă $\psi(x) \equiv \Psi(x, t = 0)$, dată de [2.40], este de asemenea normată la unitate. Mai mult decât atât, odată ce $\Psi(x, t)$ este normată la unitate, la $t = 0$, ea rămâne normată pentru orice alt moment de timp. Într-adevăr,

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^*(x,t)\Psi(x,t)\, dx = (2\pi\hbar)^{-1} \int_{-\infty}^{+\infty} dx \int_{-\infty}^{+\infty} dp_x \int_{-\infty}^{+\infty} dp'_x\, e^{i[(p_x - p'_x)x]/\hbar} \times$$

$$\times e^{-i[E(p_x) - E(p'_x)]t/\hbar} \phi^*(p'_x)\phi(p_x) =$$

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} dp_x \int_{-\infty}^{+\infty} dp'_x \delta(p_x - p'_x) e^{-i[E(p_x) - E(p'_x)]t/\hbar} \phi^*(p'_x)\phi(p_x) =$$

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} \phi^*(p_x)\phi(p_x)\, dp_x = 1 \qquad [2.45]$$

unde, în linia a doua, am introdus funcţia delta a lui Dirac, $\delta(p_x - p'_x)$, astfel încât (v. [A.18])

$$(2\pi\hbar)^{-1} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i[(p_x - p'_x)x]/\hbar}\, dx = (2\pi)^{-1} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i[(p_x - p'_x)x']}\, dx' =$$

$$= \delta(p_x - p'_x) \qquad [2.46]$$

BCU IAŞI CENTRALA UNIVERSITARĂ LIBRARY

iar în linia a treia am utilizat proprietatea [A.26]. Rezultatul [2.45] exprimă *conservarea probabilităţii*, care este, clar, o cerinţă a teoriei. Să observăm că dacă $\Psi(x, t)$ este normată la unitate, la fel este şi funcţia de undă în reprezentarea impulsului $\Phi(p_x, t)$.

Pachetul de unde gaussian

Vom studia acum, ca exemplu, cazul particular în care funcţia $\phi(p_x)$ este o funcţie Gauss centrată în jurul valorii p_0

$$\phi(p_x) = C \exp\left[-(p_x - p_0)^2 / 2(\Delta p_x)^2\right] \qquad [2.47]$$

unde Δp_x, pe care o vom numi lărgimea distribuţiei în p_x, este o constantă, astfel că $|\phi(p_x)|^2$ scade la $1/e$ din valoarea sa maximă, pentru $p_x = p_0 \pm \Delta p_x$ (v. fig.2.4).

Constanta C din [2.47] este o *constantă de normare* pe care o vom alege astfel încât să fie satisfăcută condiţia de normare [2.44]. Folosind rezultatul cunoscut

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha u^2} e^{-\beta u}\, du = (\pi / \alpha)^{1/2} e^{\beta^2/4\alpha} \qquad [2.48]$$

cu $u = p_x - p_0$, $\alpha = (\Delta p_x)^{-2}$ şi $\beta = 0$, avem

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\phi(p_x)|^2 dp_x = |C|^2 \pi^{1/2} \Delta p_x . \qquad [2.49]$$

Condiţia de normare [2.44] este, deci, îndeplinită, luând

$$|C|^2 = \pi^{-1/2} (\Delta p_x)^{-1} \qquad [2.50]$$

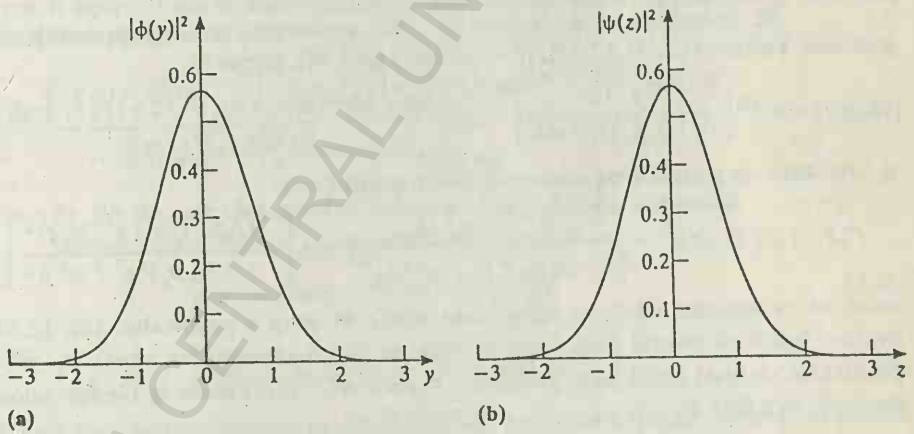


Fig.2.4 a) Funcţia $|\phi(y)|^2 = \pi^{-1/2} \exp(-y^2)$, unde $y = (p_x - p_0)/\Delta p_x$.
b) Funcţia $|\psi(z)|^2 = \pi^{-1/2} \exp(-z^2)$, unde $z = (\Delta p_x/\hbar)x$.

Constanta C este determinată de [2.50] până la un factor de fază de modul unitate, care poate fi luat egal cu unu, astfel încât C să fie dat de

$$C = \pi^{-1/4} (\Delta p_x)^{-1/2} . \qquad [2.51]$$

Înlocuind pe $\phi(p_x)$ dat de [2.47] în [2.40] şi folosind relaţiile [2.48] şi [2.51], găsim că

$$\psi(x) \equiv \Psi(x, t = 0) = \pi^{-1/4} \hbar^{-1/2} (\Delta p_x)^{1/2} e^{ip_0 x/\hbar} e^{-(\Delta p_x)^2 x^2 / 2\hbar^2} \qquad [2.52]$$

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Această funcţie este tot o gaussiană, până la un factor de fază $\exp(ip_0x/\hbar)$. Să remarcăm că $|\psi(x)|^2$ are un maxim pentru $x = 0$ şi scade la $1/e$ din valoarea sa maximă pentru $x = \pm\Delta x$, unde $\Delta x = \hbar/\Delta p_x$ este lărgimea distribuţiei în variabila x. Date fiind definiţiile de mai sus ale "lărgimilor" Δx şi Δp_x, se observă că, pentru un pachet de unde gaussian, avem $\Delta x\,\Delta p_x = \hbar$. Astfel, dacă descreştem Δp_x astfel încât funcţia de undă în spaţiul impusului $\phi(p_x)$ devine mult mai îngustă în jurul lui $p_x = p_0$, atunci Δx va creşte, iar $\psi(x)$ îşi sporeşte "delocalizarea". Invers, dacă Δp_x creşte astfel încât $\phi(p_x)$ devine "delocalizată" în reprezentarea impulsului, atunci $\psi(x)$ va deveni mult mai puternic localizată în jurul lui $x = 0$. Vom reveni, pe scurt, la această proprietate importantă, care are un caracter general. Am văzut din [2.40] şi [A.26] că la limita în care $\phi(p_x)$ devine funcţia delta $\delta(p_x - p_0)$, funcţia de undă $\psi(x)$ devine undă plană $(2\pi\hbar)^{-1/2}\exp(ip_0x/\hbar)$, care este complet delocalizată.

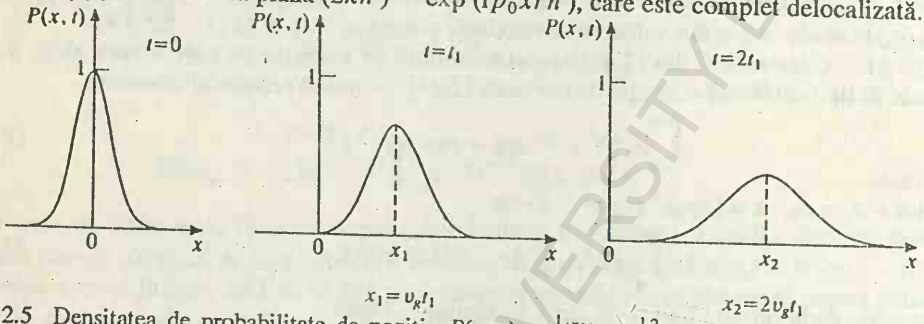


Fig.2.5 Densitatea de probabilitate de poziţie $P(x, t) = |\Psi(x, t)|^2$, pentru un pachet de unde gaussian, la momentele $t = 0$, $t = t_1$ şi $t = 2t_1$, desenată în unităţi arbitrare.

Să examinăm, acum,modul în care evoluează în timp pachetul de unde gaussian. Folosind [2.23], [2.33], [2.47], [2.51] şi [2.48], găsim că

$$\Psi(x,t) = \pi^{-1/4}\left[\frac{\Delta p_x/\hbar}{1+i(\Delta p_x)^2 t/m\hbar}\right]^{1/2}\exp\left[\frac{ip_0x/\hbar - (\Delta p_x/\hbar)^2x^2/2 + ip_0^2t/2m\hbar}{1+i(\Delta p_x)^2t/m\hbar}\right] \quad [2.53]$$

şi densitatea de probabilitate corespunzătoare poziţiei este

$$P(x,t) = |\Psi(x,t)|^2 = \frac{\pi^{-1/2}\Delta p_x/\hbar}{\left[1+(\Delta p_x)^4t^2/m^2\hbar^2\right]^{1/2}}\exp\left[-\frac{(\Delta p_x/\hbar)^2(x-v_gt)^2}{1+(\Delta p_x)^4t^2/m^2\hbar^2}\right] \quad [2.54]$$

unde, să ne amintim că $v_g = p_0/m$, este viteza de grup a pachetului. Din [2.54] este evident faptul că centrul pachetului de unde se mişcă uniform, cu viteza v_g. Lărgimea pachetului, definită astfel încât pentru $x - v_gt = \pm\Delta x$, $P(x, t)$ scade la $1/e$ din valoarea sa maximă, este dată de

$$\Delta x(t) = \frac{\hbar}{\Delta p_x}\left[1+\frac{(\Delta p_x)^4}{m^2\hbar^2}t^2\right]^{1/2} \quad [2.55]$$

şi, deci, creşte cu timpul. Cu toate acestea, dacă timpul este suficient de mic, astfel încât

$$t \ll t_1 = m\hbar/(\Delta p_x)^2 \quad [2.56]$$

al doilea termen din paranteză în [2.55] este foarte mic, iar pachetul de unde se propagă fără o modificare apreciabilă a lărgimii sale. Aceasta este în concordanţă cu discuţia noastră generală (v. [2.36] - [2.39]). Propagarea densităţii de probabilitate [2.54] este prezentată în fig.2.5, unde $P(x, t)$ este luat pentru momentele $t = 0$, $t = t_1$ şi $t = 2t_1$.

Ca să luăm un caz particular, să considerăm un pachet de unde gaussian asociat cu un electron care, la momentul $t = 0$, este localizat în cuprinsul unei distanţe de 10^{-10} m, caracteristică dimensiunilor atomice, astfel încât $\Delta p_x = \hbar / \Delta x \approx 10^{-24}$ kg m s^{-1}. Conform relaţiei [2.55], pachetul de unde va ajunge la de două ori dimensiunea sa, după timpul $t = \sqrt{3} t_1 \approx 10^{-16}$ s (v. problema 2.7). Pe de altă parte, pentru un corp macroscopic, având masa de 1 g şi a cărui poziţie iniţială este determinată cu o precizie de $\Delta x \approx 10^{-6}$ m, găsim că lărgimea pachetului se dublează după un timp $t \approx 10^{19}$ s, ceea ce este mai mult decât vârsta estimată a Universului.

Trebuie să atragem atenţia în legătură cu interpretarea acestor rezultate. Să presupunem că avem un pachet de unde, reprezentând un electron care se propagă astfel încât lărgimea pachetului este, de exemplu, $\Delta x = 1$ km, la un moment dat. Dacă plasăm un detector de electroni într-o anumită poziţie, la acel moment de timp, acesta va înregistra prezenţa, sau absenţa electronului "întreg" deoarece, în procesul de detecţie, electronul se manifestă indivizibil. Înainte ca electronul să fie detectat, funcţia de undă determină *probabilitatea* ca electronul să fie găsit într-un anumit loc, la un moment dat. De îndată ce electronul a fost detectat, localizarea sa este cunoscută, desigur, cu o precizie $\Delta x' \ll \Delta x$, astfel încât situaţia trebuie descrisă de o nouă funcţie de undă. Această schimbare a funcţiei de undă, ca urmare a măsurătorii, este numită *"colapsul pachetului de unde"*.

Pachetele de unde în trei dimensiuni

Discuţiile noastre asupra pachetelor de unde unidimensionale ale particulei libere pot fi uşor extinse la trei dimensiuni. Prin suprapunerea undelor plane de forma [2.16], obţinem pachetul de unde

$$\Psi(\mathbf{r},t) = (2\pi\hbar)^{-3/2} \int_{-\infty}^{+\infty} dp_x \int_{-\infty}^{+\infty} dp_y \int_{-\infty}^{+\infty} dp_z \, e^{i[\mathbf{p}\cdot\mathbf{r} - E(p)t]/\hbar} \phi(\mathbf{p}) = \\ = (2\pi\hbar)^{-3/2} \int e^{i[\mathbf{p}\cdot\mathbf{r} - E(p)t]/\hbar} \phi(\mathbf{p})\, d\mathbf{p} \qquad [2.57]$$

unde $d\mathbf{p} = dp_x\, dp_y\, dp_z$ este elementul de volum din reprezentarea impusului.

Scriind $\Psi(r) \equiv \Psi(r, t = 0)$, observăm din Anexa A că

$$\psi(\mathbf{r}) = (2\pi\hbar)^{-3/2} \int e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar} \phi(\mathbf{p})\, d\mathbf{p} \qquad [2.58]$$

şi

$$\phi(\mathbf{p}) = (2\pi\hbar)^{-3/2} \int e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar} \psi(\mathbf{r})\, d\mathbf{r} \qquad [2.59]$$

sunt fiecare *transformata Fourier* în trei dimensiuni a celeilalte funcţii. Urmând în paralel discuţia noastră din cazul unidimensional, introducem *funcţia de undă din reprezentarea impulsului*, $\Phi(\mathbf{p}, t)$, ca transformata Fourier a funcţiei de undă $\Psi(\mathbf{r}, t)$, astfel încât

$$\Psi(\mathbf{r},t) = (2\pi\hbar)^{-3/2} \int e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar} \Phi(\mathbf{p},t)\, d\mathbf{p} \qquad [2.60]$$

şi

$$\Phi(\mathbf{p},t) = (2\pi\hbar)^{-3/2} \int e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar} \Psi(\mathbf{r},t)\, d\mathbf{r} \qquad [2.61]$$

şi reţinem că $\phi(\mathbf{p}) = \Phi(\mathbf{p}, t = 0)$. Ca şi în cazul unidimensional (v. [2.43]), această definiţie a funcţiei de undă din reprezentarea impulsului este complet generală şi îşi păstrează valabilitatea pentru toate tipurile de funcţii de undă $\Psi(\mathbf{r},t)$. Dacă $\phi(\mathbf{p})$ este

normată la unitate, atunci şi $\Psi(\mathbf{r}, t)$ este normată la unitate, pentru orice moment de timp, adică satisface relaţia [2.7]. Funcţia de undă din reprezentarea impulsului $\Phi(\mathbf{p}, t)$ va fi normată şi ea la unitate, satisfăcând relaţia

$$\int |\Phi(\mathbf{p}, t)|^2 \, d\mathbf{p} = 1 \qquad [2,.62]$$

Drept rezultat, mărimea

$$\Pi(\mathbf{p}, t) \, d\mathbf{p} = \Phi^*(\mathbf{p}, t) \, \Phi(\mathbf{p}, t) \, d\mathbf{p} \qquad [2.63]$$

este probabilitatea ca impulsul particulei să fie cuprins în elementul de volum $d\mathbf{p} = dp_x dp_y dp_z$ din spaţiul impuls, în jurul punctului $\mathbf{p} \equiv (p_x, p_y, p_z)$, la momentul t.

Analog cazului unidimensional, putem construi un pachet de unde tridimensional asociat particulei libere cu valori aproape bine determinate atât ale poziţiei (x, y, z), cât şi ale impulsului (p_x, p_y, p_z). Presupunând că funcţia $\phi(\mathbf{p})$ din [2.57] este centrată în jurul lui $\mathbf{p} = \mathbf{p}_0$ şi punând

$$\beta(\mathbf{p}) = \mathbf{p} \cdot \mathbf{r} - E(p)t \qquad [2.64]$$

se găseşte (v. Problema 2.8) că centrul pachetului de unde, definit de condiţia [2]

$$\left[\nabla_{\mathbf{p}} \beta(\mathbf{p})\right]_{\mathbf{p}=\mathbf{p}_0} = 0 \qquad [2.65]$$

se deplasează uniform, conform legii

$$\mathbf{r} = \mathbf{v}_g t \qquad [2.66]$$

unde,

$$\mathbf{v}_g = \left[\nabla_{\mathbf{p}} E(p)\right]_{\mathbf{p}=\mathbf{p}_0} \qquad [2.67]$$

este *viteza de grup* a pachetului de unde. Ecuaţiile [2.66] şi [2.67] sunt generalizări ale ecuaţiilor [2.27] şi, respectiv, [2.28]. La limita clasică, viteza de grup, $\mathbf{v}_g$, trebuie să fie egală cu viteza particulei, $\mathbf{v} = \mathbf{p}_0/m$, din care găsim că relaţia funcţională dintre E şi p este dată de

$$E(p) = p^2 / 2m \qquad [2.68]$$

până la o constantă aditivă care poate fi aleasă zero.

Pachete de undă într-un potenţial lent variabil

Ideea generală pe care am dezvoltat-o în legătură cu mişcarea pachetului de unde a unei particule libere, la limita clasică, poate fi extinsă pentru descrierea mişcării unei particule într-un potenţial $V(\mathbf{r})$, cu condiţia ca potenţialul să nu varieze apreciabil pe o distanţă comparabilă cu lungimea de undă de Broglie a particulei. În acest caz, centrul pachetului de undă se mişcă de-a lungul traiectoriei urmată de mişcarea într-un potenţial $V(\mathbf{r})$. Pe măsură ce centrul pachetului de unde se deplasează în lungul traiectoriei, lungimea de undă de Broglie se schimbă lent, fiind determinată de relaţia

$$\lambda = h / p = h / \left[2m(E - V(\mathbf{r}))\right]^{1/2} \qquad [2.69]$$

unde $p = [2m(E - V(\mathbf{r}))]^{1/2}$ este impulsul local clasic al particulei.

---

[2] În ecuaţia [2.65], $\nabla_{\mathbf{p}}\beta(\mathbf{p})$ este un vector având componentele carteziene $\partial\beta(p_x, p_y, p_z)/\partial p_x$, $\partial\beta(p_x, p_y, p_z)/\partial p_y$ şi $\partial\beta(p_x, p_y, p_z)/\partial p_z$.

FCU MAIN CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

2.5. PRINCIPIUL HEISENBERG DE NEDETERMINARE

Am arătat, în cazul pachetului de undă gaussian unidimensional, că "lărgimea" Δx a distribuţiei după poziţia x este legată de "lărgimea" Δp_x a distribuţiei după impulsul p_x prin relaţia $\Delta x.\Delta p_x \geq \hbar$. În esenţă, aceasta este o proprietate generală a transformatelor Fourier, aceea că "lărgimile" poziţiei şi impulsului satisfac relaţia

$$\Delta x \, \Delta p_x \geq \hbar \qquad [2.70]$$

unde, semnul $\geq$ înseamnă "mai mare sau de ordinul lui". În contextul mecanicii cuantice, această relaţie se numeşte *relaţia de nedeterminare pentru poziţie şi impuls a lui Heisenberg,* conform căreia nu poate fi preparată o stare în care şi poziţia şi impulsul particulei să fie definite simultan cu o precizie arbitrară. În fapt, produsul dintre nedeterminarea Δx în precizia cu care poate fi definită poziţia şi nedeterminarea Δp_x în precizia cu care poate fi definit impulsul nu poate fi mai mic decât o mărime de ordinul lui $\hbar$. În acest moment, noi nu am dat încă o definiţie precisă a incertitudinilor Δx şi Δp_x, dar acest lucru va fi făcut în Cap. 5.

Relaţia [2.70] este uşor de generalizat pentru trei dimensiuni, folosind proprietăţile transformatelor Fourier tridimensionale. Forma relaţiilor de nedeterminare ale lui Heisenberg, în trei dimensiuni, pentru poziţie şi impuls, este

$$\Delta x \, \Delta p_x \geq \hbar, \quad \Delta y \, \Delta p_y \geq \hbar, \quad \Delta z \, \Delta p_z \geq \hbar. \qquad [2.71]$$

Ar trebui să observăm că nu există nici o relaţie între nedeterminarea unei componente carteziene a vectorului de poziţie a particulei, de exemplu Δx, şi nedeterminarea unei componente carteziene *determinate* a impulsului, de exemplu Δp_y. Restricţiile vizează numai perechile "complementare": Δx, Δp_x, Δy, Δp_y; şi Δz, Δp_z.

Este important de subliniat că relaţiile de nedeterminare ale lui Heisenberg nu impun vreo restricţie asupra preciziei cu care poate fi făcută o măsurare de poziţie a unei particule. Cu toate acestea, odată ce o astfel de măsurare a fost făcută şi este ştiut că particula este cuprinsă într-o regiune de întindere Δx, atunci ansamblul unor astfel de particule este descris ulterior de o funcţie de undă tot cu o întindere Δx. Măsurările ulterioare ale impulsului asupra fiecăruia dintre sistemele identice care compun ansamblul vor produce o paletă de valori cu o întindere de ordinul $\hbar/\Delta x$.

Să presupunem, acum, că înainte de a fi făcută măsurătoarea de poziţie, particula era într-o stare cu impuls determinat. Observăm, apoi, că actul măsurării poziţiei forţează sistemul într-o stare în care impulsul nu mai este cunoscut exact, ci devine incert cu mărimea $\Delta p \geq \hbar / \Delta x$. Deci, relaţiile de nedeterminare ale lui Heisenberg nu se referă la perioada dinaintea pregătirii stării, ci doar la situaţia curentă.

În mod similar, se poate observa că relaţiile lui Heisenberg nu limitează precizia cu care poate fi făcută o măsurătoare de impuls, dar odată ce sistemul este cunoscut ca având un impuls definit cu o precizie Δp, măsurătorile ulterioare ale poziţiei trebuie să producă rezultate în domeniul $\geq \hbar / \Delta p$. Incertitudinea Δp poate fi făcută arbitrar de mică, dar cu cât se cunoaşte mai precis impuls sistemului, cu atât este mai mare domeniul rezultatelor care se vor obţine într-un set de măsurători ale poziţiei pe un ansamblu de astfel de sisteme.

În final, este strict necesar să precizăm că restricţiile inerente impuse unei măsurători de către relaţiile lui Heinsenberg nu au nimic de a face cu "erorile experimentale" care apar în măsurătorile curente.

Microscopul cu radiaţii γ

Ca o primă ilustrare a relaţiilor de nedeterminare ale lui Heisenberg, să considerăm un experiment conceptual, discutat pentru prima dată de Heisenberg, şi care încearcă să măsoare poziţia unei particule cât se poate de precis. Acest experiment constă în iluminarea particulei şi observarea imaginii cu ajutorul unui microscop (v.fig.2.6). Dacă radiaţia incidentă are lungimea de undă λ, atunci componenta x a poziţiei particulei poate fi determinată cu o precizie Δx, dată de puterea de rezoluţie a microscopului, şi anume

$$\Delta x = \lambda / \sin\theta \qquad [2.72]$$

unde, θ este semiunghiul subîntins de lentila L pe particula P. Această putere de rezoluţie poate fi făcută foarte mică, utilizând radiaţie de lungime de undă scurtă, cum este radiaţia γ.

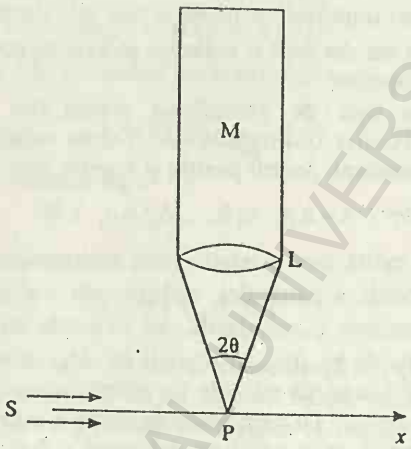


Fig.2.6 Microscopul lui Heisenberg cu radiaţii γ. Fotonii unei surse S sunt împrăştiaţi în microscopul M de către o particulă situată în P. Puterea de rezoluţie a microscopului este λ/sin θ, unde λ este lungimea de undă a fotonului, iar 2θ este unghiul subîntins de lentilă pe particulă.

Acum, pentru ca măsurătoarea să devină posibilă, cel puţin un foton trebuie să pătrundă în microscop după împrăştierea pe particulă. Această împrăştiere Compton cedează particulei un impuls de recul de ordinul de mărime al impulsului fotonului, $p_\gamma = h/\lambda$. Totuşi, acest impuls de recul nu poate fi cunoscut exact, deoarece direcţia de împrăştiere a fotonului este determinată numai de unghiul θ. Astfel, există o nedeterminare a impulsului de recul al particulei pe direcţia x, de valoare

$$\Delta p_x \cong (h / \lambda)\sin\theta \qquad [2.73]$$

şi, combinând [2.73] cu [2.72], vedem că după observare se ajunge totdeauna la

$$\Delta x\, \Delta p_x \approx h \qquad [2.74]$$

ceea ce este echivalent cu relaţia de nedeterminare a lui Heisenberg, [2.70].

BCU IAŞI - CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Experienţa cu două fante

Ca un al doilea exemplu, să ne întoarcem la experienţa cu două fante, discutată în secţiunea 2.1, şi să o analizăm din perspectiva principiului de nedeterminare. Să presupunem că încercăm să aflăm prin care fantă trece o particulă (de exemplu, un electron).

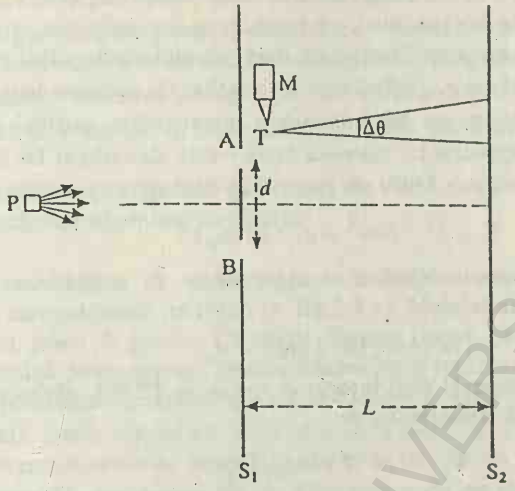


Fig.2.7 În experienţa cu două fante din fig.2.1, un microscop M este plasat în spatele fantei A, iar zona din spatele fantei este iluminată. În punctul T este situată o particulă, dar, ca urmare a interacţiei foton-particulă, direcţia de mişcare a particulei devine incertă cu $\Delta\theta$.

Acest lucru poate fi făcut prin plasarea unui microscop în spatele uneia dintre fante (v.fig.2.7). Pentru a putea discerne între particulele care au trecut prin fanta *A* de cele prin fanta *B*, puterea de rezoluţie a microscopului trebuie să fie mai mică decât distanţa dintre fante, *d*. Din ecuaţia [2.72] se observă că lungimea de undă a radiaţiei cu care se iluminează particula trebuie să fie mai mică decât *d*. Impulsul corespunzător fotonului, $p_\gamma = h/\lambda$, trebuie să fie, deci, mai mare decât h/d. Interacţia cu electronul a fotonului având acest impuls va produce o nedeterminare Δp a impulsului electronului, nedeterminare care este de ordinul lui p_γ şi, deci, va fi astfel încât

$$d\,\Delta p \geq h \qquad [2.75]$$

în concordanţă cu relaţiile de nedeterminare. În consecinţă, direcţia de mişcare a particulei devine, de asemenea, incertă cu o mărime $\Delta\theta$, unde (v.fig.2.7)

$$\Delta\theta \approx \Delta p / p \approx h / pd \approx \lambda_e / d \qquad [2.76]$$

unde $\lambda_e = h/p$ este lungimea de undă de Broglie a electronului. Aceasta produce, la rândul său, o nedeterminare $\lambda_e L/d$ asupra poziţiei particulei de pe ecran, ceea ce este comparabil cu distanţa dintre maximele succesive ale figurii de interferenţă. Astfel, dacă încercăm să determinăm prin care fantă trec particulele, atunci figura de interferenţă dispare.

Stabilitatea atomilor

Relaţiile de nedeterminare poziţie-impuls [2.71] pot fi utilizate în estimarea energiei de legătură a atomului de hidrogen în starea fundamentală. Pentru aceasta, să

scriem energia totală clasică a electronului în câmpul unui proton (presupus infinit greu), sub forma

$$E = p^2 / 2m - e^2 / (4\pi\varepsilon_0) r \qquad [2.77]$$

Primul termen din partea dreaptă reprezintă energia cinetică pozitivă, în timp ce termenul al doilea reprezintă energia potenţială negativă. Clasic vorbind, nu există o limită inferioară a valorii energiei totale E, deoarece r, raza orbitei electronului, poate fi făcută oricât de mică dorim. Nu acelaşi lucru se petrece în mecanica cuantică. Dacă p este mărimea impulsului unui electron într-o stare dată, rezultă că impulsul este cuprins într-un domeniu Δp, de ordinul lui p. Ţinând cont de relaţiile de nedeterminare [2.71], aceasta implică, la rândul său, că cea mai mică valoare a incertitudinii poziţiei electronului, Δr, este de ordinul $\hbar/p$. Presupunând că valoarea razei r este de ordinul lui Δr, atunci, avem $rp \approx \hbar$, din care

$$E \cong \hbar^2 / 2mr^2 - e^2 / (4\pi\varepsilon_0) r . \qquad [2.78]$$

Ca urmare, există o valoare *minimă* a energiei totale E, pentru $r \approx r_0$, astfel încât $dE/dr = 0$, şi anume

$$r_0 \approx (4\pi\varepsilon_0)\hbar^2 / me^2 = a_0 \qquad [2.79]$$

unde a_0 este prima rază Bohr [1.66]. Înlocuind $r = a_0$ în [2.78], găsim că energia stării fundamentale, E_0, este dată aproximativ de

$$E_0 \cong -e^2 / (4\pi\varepsilon_0) 2a_0 . \qquad [2.80]$$

Faptul că această estimare a lui E_0 coincide cu energia stării fundamentale a atomului de hidrogen nu trebuie privită prea serios, întrucât argumentarea este pur calitativă. Totuşi, important este faptul că acest raţionament ne arată că există o valoare *minimă* a energiei totale, E, a unui atom, care este *cea mai mică valoare a lui E, compatibilă cu principiul de nedeterminare*. Astfel, putem să înţelegem de ce sunt stabili atomii.

Relaţia de nedeterminare pentru timp şi energie

Se poate obţine o relaţie de nedeterminare timp-energie, similară relaţiilor de nedeterminare poziţie-impuls [2.71], în maniera următoare. Fie într-un punct fix $\mathbf{r} = \mathbf{r}_0$, funcţia de undă $\Psi(t) \equiv \Psi(\mathbf{r}_0, t)$ asociată stării unei particule. Să considerăm cazul în care $\Psi(t)$ este un puls, sau "pachet temporal" şi care este neglijabil, cu excepţia unui interval de timp, Δt. Acest puls poate fi exprimat ca o suprapunere de unde monocromatice, de frecvenţă ω, prin integrala Fourier (v. Anexa A)

$$\Psi(t) = (2\pi)^{-1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} G(\omega) e^{-i\omega t} d\omega \qquad [2.81]$$

unde, funcţia $G(\omega)$ este dată de

$$G(\omega) = (2\pi)^{-1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi(t) e^{i\omega t} dt . \qquad [2.82]$$

Cum $\Psi(t)$ ia valori semnificative doar pe o durată Δt, din proprietăţile generale ale transformatelor Fourier, rezultă că $G(\omega)$ este semnificativă doar pe domeniul de frecvenţe pentru care

$$\Delta\omega \, \Delta t \geq 1 . \qquad [2.83]$$

Deoarece $E = \hbar\,\omega$, lărgimea distribuţiei energetice, ΔE, satisface relaţia de nedeterminare timp-energie

$$\Delta E\,\Delta t \geq \hbar. \qquad [2.84]$$

Interpretarea acestei relaţii este cumva diferită de cea a relaţiilor de incertitudine poziţie-impuls[2.71], deoarece timpul t este un parametru şi nu o variabilă dinamică, cum este x sau p_x. Relaţia [2.84] presupune că dacă starea dinamică există doar un timp de ordinul Δt, atunci energia stării nu poate fi definită cu o precizie mai bună decât $\hbar/\Delta t$. Cu alte cuvinte, dacă vom considera un ansamblu de sisteme pregătite identic, descris de funcţia de undă Ψ, atunci măsurarea energiei pe fiecare element al ansamblului va produce un domeniu de valori, extins pe un interval ΔE mai mare decât sau de ordinul lui $\hbar/\Delta t$.

Lărgimea energetică şi timpul de viaţă natural al stărilor atomice excitate

Să considerăm, ca un exemplu, o tranziţie atomică dintr-o stare excitată de energie E_b, în care este emis un foton (v. fig.2.8.*a*). Momentul la care se emite fotonul din acest atom nu poate fi prezis. Cu toate acestea, după cum vom vedea în Cap. 11, mecanica cuantică poate prezice *probabilitatea* ca o tranziţie să aibă loc, la un moment dat. Aceasta determină la rândul său *durata medie* a stării excitate b (pentru un număr mare de atomi), numit *timpul de viaţă* al acestei stări, τ_b. Desigur, funcţia de undă, Ψ, care descrie starea sistemului atomic în starea b, trebuie să fie neglijabilă în afara unui interval de timp Δt, de ordinul lui τ_b. Din relaţia de nedeterminare [2.84], rezultă că energia stării excitate b nu este net definită, ci este afectată, în cele din urmă, de o nedeterminare de mărime

$$\Delta E_b = \hbar / \tau_b \qquad [2.85]$$

cunoscută ca *lărgimea energetică naturală* a stării b. Din [2.85], se observă că, cu cât timpul de viaţă al unei stări excitate este mai scurt, cu atât mai mare este lărgimea energetică naturală a acelei stări. Pe de altă parte, starea fundamentală a este stabilă, deoarece în această stare sistemul nu poate efectua o tranziţie pe o altă stare de energie mai joasă. Timpul de viaţă al stării fundamentale este, deci, infinit ($\tau_a = \infty$), iar energia stării fundamentale este perfect definită ($\Delta E_a = 0$).

Datorită lărgimii energetice naturale, ΔE_b, a stării excitate b, energia emisă (sau absorbită) într-o tranziţie dintre stările atomice a şi b nu este perfect definită. În schimb, fotonii emişi (sau absorbiţi) în tranziţiile dintre stările a şi b au o distribuţie energetică a lărgimilor naturale ΔE_b în jurul valorii $E_b - E_a$. Ca rezultat, linia spectrală asociată cu această tranziţie nu are o frecvenţă bine definită, $\nu_{ab} = (E_b - E_a)/h$, dar are o distribuţie a frecvenţelor de lărgime de ordinul de mărime $\Delta\nu = \Delta E_b/h$, în jurul valorii ν_{ab} .Mărimea $\Delta\nu$ se numeşte *lărgimea naturală* a liniei spectrale. Dacă tranziţia apare între două stări excitate a şi b (v. fig.2.8.*b*), fotonii emişi sau absorbiţi prin tranziţie vor avea o distribuţie energetică a lărgimii naturale

$$\Delta E_{ab} = \hbar\left(\frac{1}{\tau_a} + \frac{1}{\tau_b}\right) \qquad [2.86]$$

unde, τ_a este timpul de viaţă al stării mai joase, a. Lărgimea naturală a liniei spectrale este $\Delta\nu_{ab} = \Delta E_{ab}/h$.

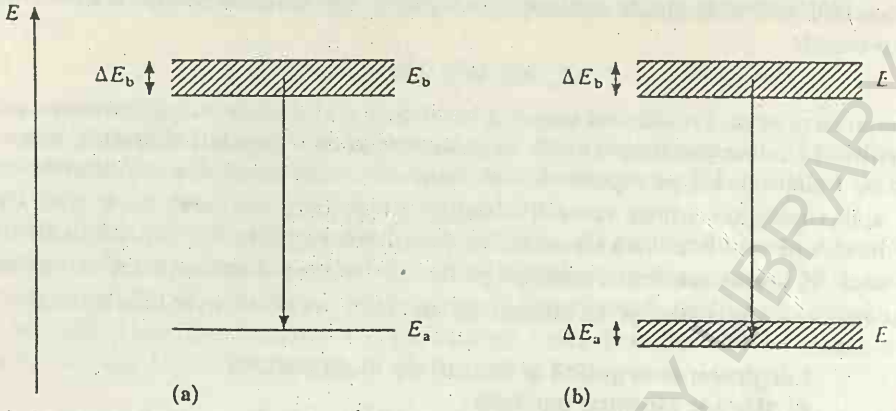


Fig.2.8. Lărgimile nivelelor energetice. În a), starea mai joasă este starea fundamentală. În b), ambele stări sunt excitate.

Discuţia precedentă cu privire la relaţia dintre timpul de viaţă şi lărgimea naturală energetică a stărilor excitate nu se limitează doar la stările atomice, ci este aplicabilă şi altor sisteme cuantice, cum ar fi molecule sau nuclee.

Lărgimea naturală energetică şi absorbţia rezonantă a radiaţiei

Am arătat în Cap. 1 că datorită *recului* atomului, lungimea de undă a liniei emise este uşor diferită de cea a liniei corespunzătoare absorbţiei, cu consecinţa că radiaţia emisă de un atom nu poate fi absorbită de un alt atom de acelaşi tip (v. [1.76]). Acest lucru este contrar cu ceea ce se observă. Paradoxul poate fi rezolvat prin considerarea faptului că nivelele energetice ale stărilor excitate au o lărgime finită, astfel încât un atom poate emite sau absorbi fotonii dintr-un domeniu de energii determinat de lărgimile naturale energetice ale nivelelor considerate. Astfel, dacă schimbarea de frecvenţă datorată recului este mai mică decât lărgimea naturală a liniei asociate tranziţiei, un atom va fi capabil să absoarbă radiaţia emisă de un alt atom de acelaşi tip. După cum se vede din [1.76], cea mai mare modificare a frecvenţei, datorată recului, apare la atomii cu masa cea mai mică - atomii de hidrogen. Pentru o tranziţie atomică obişnuită, implicând fotoni cu energie $h\nu \approx 2$ eV, modificarea frecveţei datorată recului este, deci, de ordinul sau mai mică decât

$$\left|\Delta\nu_R\right| = (h\nu)^2 / 2hM_p c^2 \approx 5 \times 10^5 \text{ Hz} \qquad [2.87]$$

Pe de altă parte, un timp de viaţă atomic obişnuit este de cca 10^{-8} s, corespunzător lărgimii naturale a liniei de $1{,}5\times10^7$ Hz. Deoarece această valoare este considerabil mai mare decât $|\Delta\nu_R|$, este posibilă în realitate absorbţia rezonantă.

Din contră, pentru tranziţiile dintre nivelele energetice ale nucleelor, modificarea frecvenţei $|\Delta\nu_R|$, datorată recului, depăşeşte adesea lărgimea naturală a liniei, având drept consecinţă faptul că, în general, fotonii γ emişi de către un nucleu nu mai pot fi absorbiţi de un alt nucleu de acelaşi tip. Excepţie fac nucleele legate într-o reţea cristalină. Aici, pentru o parte din tranziţii cristalul suferă recul ca întreg, astfel încât masa M utilizată în [1.76] este extrem de mare. Modificarea corespunzătoare de

frecvenţă $|\Delta\nu_R|$ este, deci, neglijabilă, iar absorbţia rezonantă poate avea loc. Acest fenomen este cunoscut ca *efectul Mössbauer*; efectul este mult mai puternic la temperaturi joase, atunci când reţeaua devine mai "rigidă".

Principiul de nedeterminare şi complementaritatea

Relaţiile de nedeterminare pentru poziţie-impuls şi energie-timp sunt exemple particulare ale *principiului de nedeterminare*, formulat de W.Heisenberg în 1927 [3]. În conformitate cu acest principiu, este imposibil să putem prepara stări în care ambii membri ai perechilor de variabile, numite *variabile complementare*, să poată lua valori determinate cu o precizie arbitrară. Dacă una dintre variabilele perechii complemtare este măsurată, despre cealaltă variabilă informaţia este inevitabil pierdută. Noi am studiat oarecum în detaliu perechile complementare (x, p_x) şi (E, t), dar, cum vom vedea în Cap. 5, există şi alte perechi de variabile complementare care satisfac relaţiile de nedeterminare.

Principiul de nedeterminare al lui Heisenberg este o consecinţă clară a dualismului undă-corpuscul şi reflectă faptul că mecanica cuantică, deşi o teorie completă, oferă o descriere mai puţin detaliată a sistemului fizic decât o face fizica clasică. În *principiul complementarităţii*, introdus în 1928, Bohr descrie această situaţie afirmând că aspectele de undă şi corpuscul ale sistemelor fizice sunt complementare, ambele aspecte fiind necesare pentru o descriere completă a naturii.

PROBLEME

2.1. Să considerăm pachetul de unde $\psi(x) \equiv \Psi(x, t = 0)$, dat de

$$\psi(x) = C e^{i p_0 x/\hbar} e^{-|x|/(2\Delta x)}$$

unde C este o constantă de normare.

a) Să se normeze $\psi(x)$ la unitate.

b) Să se obţină funcţia de undă $\phi(p_x)$ corespunzătoare din reprezentarea impulsului şi să se verifice dacă aceasta este normată la unitate, conform lui [2.44].

c) Sugeraţi o definiţie posibilă a lărgimii Δp_x a distribuţiei impulsului şi arătaţi că $\Delta x\, \Delta p_x \geq \hbar$.

2.2. Se consideră funcţia de undă în reprezentarea impulsului

$$\phi(p_x) = \begin{cases} 0, & |p_x - p_0| > \gamma \\ C, & |p_x - p_0| \leq \gamma \end{cases}$$

unde, C şi γ sunt constante.

a) Să se normeze $\phi(p_x)$ la unitate, conform lui [2.44].

b) Să se găsească funcţia de undă corespunzătoare $\psi(x)$ în reprezentarea poziţiei şi să se verifice că $\psi(x)$ este normată la unitate.

[3] O discuţie detaliată asupra principiului de nedeterminare poate fi găsită în cartea lui Heisenberg *The Physical Principles of the Quantum Theory* (1949).

(*Indicaţie.*: Se utilizează rezultatul $\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin x}{x^2}\,dx = \pi$).

c) Folosind definiţii posibile ale lărgimilor Δx şi Δp_x, să se arate că $\Delta x\,\Delta p_x \geq \hbar$.

2.3. Familia de funcţii $\delta_L(x)$ este definită prin

$$\delta_L(x) = (2\pi)^{-1} \int_{-L}^{+L} e^{ikx} dk$$

Să se evalueze integrala şi să se arate că $\delta_L(x)$ se comportă ca şi funcţia delta a lui Dirac, $\delta(x)$, pentru $L \to \infty$.

2.4. Fie $\delta_\varepsilon(x)$ o familie de funcţii, definită prin

$$\delta_\varepsilon(x) = (2\pi)^{-1} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{ikx}\, e^{-\varepsilon k^2}\, dk, \qquad \varepsilon > 0$$

Să se evalueze integrala şi să se arate că $\delta_\varepsilon(x)$ are proprietăţile funcţiei delta a lui Dirac, $\delta(x)$, pentru $\varepsilon \to 0$.

2.5. Să se verifice că funcţia delta a lui Dirac poate fi reprezentată în următoarele feluri

$$\delta(x) = \lim_{\varepsilon \to 0^+} \frac{\varepsilon / \pi}{x^2 + \varepsilon^2} = \tag{1}$$

$$= \lim_{\varepsilon \to 0^+} \frac{\sin(x/\varepsilon)}{\pi x} = \tag{2}$$

$$= \lim_{\varepsilon \to 0^+} \frac{\varepsilon}{\pi x^2}\left[1 - \cos(x/\varepsilon)\right] = \tag{3}$$

$$= \lim_{\varepsilon \to 0} \frac{\theta(x+\varepsilon) - \theta(x)}{\varepsilon} \tag{4}$$

unde, în ecuaţia (4), $\theta(x)$ este funcţia treaptă

$$\theta(x) = \begin{cases} 1, & x > 0 \\ 0, & x < 0. \end{cases}$$

2.6. a) Înmulţind ambii membri din ecuaţiile următoare printr-o funcţie derivabilă $f(x)$ şi integrând apoi după x, să se verifice ecuaţiile:

$$\delta(x) = \delta(-x), \quad \delta'(x) = -\delta'(-x), \quad \delta'(x) = \frac{d}{dx}\delta(x)$$

$$x\delta(x) = 0, \quad x\delta'(x) = -\delta(x), \quad \delta(ax) = \frac{1}{|a|}\delta(x), \quad a \neq 0$$

$$\delta(x^2 - a^2) = \frac{1}{2|a|}\left[\delta(x-a) + \delta(x+a)\right].$$

b) Demonstraţi relaţiile următoare

$$\int \delta(a-x)\,\delta(x-b)\,dx = \delta(a-b); \qquad f(x)\,\delta(x-a) = f(a)\,\delta(x-a)$$

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

2.7. a) Un pachet de unde gaussian este asociat unui electron localizat la momentul $t = 0$, pe o distanţă de 10^{-10} m. Să se arate că acest pachet de unde va ajunge la o întindere dublă după un timp $t \approx 10^{-16}$ s.

b) Se consideră, acum, un pachet de unde gaussian asociat unui proton localizat la momentul $t = 0$, pe o distanţă de 10^{-14} m. Să se găsească timpul după care acest pachet de unde îşi va dubla dimensiunea.

2.8. Fie $\Psi(\mathbf{r}, t)$ un pachet de unde tridimensional, definit prin [2.57]. Să se arate că dacă funcţia $\phi(\mathbf{p})$ are maximul în jurul lui $\mathbf{p} = \mathbf{p}_0$, atunci centrul pachetului de unde, definit prin condiţia [2.65], se deplasează uniform în conformitate cu legea $\mathbf{r} = \mathbf{v}_g t$, unde viteza de grup, $\mathbf{v}_g$, este dată de [2.67].

2.9. Un fascicul monoenergetic de electroni cade pe un ecran conţinând o fantă de lărgime d. Coordonatele electronilor pe direcţia x (luată în lungul ecranului) sunt, deci, cunoscute cu precizia $\Delta x = d$ după trecerea prin fantă. Datorită naturii ondulatorii a electronului, prin fantă se produce fenomenul de difracţie. Fasciculul emergent are o divergenţă unghiulară finită, θ, care, conform teoriei difracţiei, este

$$\sin\theta = \lambda / d$$

unde λ este lungimea de undă de Broglie a electronilor.

Să se arate că după trecerea electronilor prin fantă, componenta impulsului în lungul axei x devine incertă cu o cantitate $\Delta p_x \geq \hbar / d$.

2.10. Un electron este cuprins într-o regiune de dimensiuni atomice de ordinul 10^{-10} m. Să se afle nedeterminarea impulsului său. Să se repete calculele şi pentru un proton aflat într-o regiune de dimensiuni nucleare de ordinul 10^{-14} m.

2.11. Folosind principiul de nedeterminare, să se găsească valoarea energiei cinetice (în MeV) a unui nucleon conţinut într-un nucleu de rază $R = 5\times10^{-15}$ m.

2.12. Să se calculeze deplasarea frecvenţei, $\Delta\nu$, pentru un puls de laser cu CO_2 de o nanosecundă (10^{-9} s), în care energia nominală a fotonului este $h\nu = 0{,}112$ eV.

2.13. Un fascicul de electroni monoenergetici este utilizat într-o experienţă Franck-Hertz pentru a trece atomii într-o stare excitată. Dacă această stare excitată are un timp de viaţă de 10^{-9} s, să se calculeze modificarea energetică a electronilor împrăştiaţi inelastic.

BCU IASI | CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

3 ECUAŢIA SCHRÖDINGER

În Cap.2, pentru a descrie proprietăţile unui sistem fizic, am introdus conceptul de funcţie de undă şi am văzut că, în reprezentarea poziţiei, funcţia de undă Ψ a unei particule este o funcţie de coordonatele sale spaţiale **r** şi de timpul t. Evident că, pentru a avansa, avem nevoie de o metodă de determinare sistematică a funcţiilor de undă. În acest capitol, vom arăta că funcţia de undă $\Psi(\mathbf{r}, t)$ poate fi calculată cu ajutorul unei ecuaţii cu derivate parţiale, numită *ecuaţia de undă Schrödinger*. Vom discuta unele proprietăţi generale ale soluţiilor ei, vom examina modul în care valorile medii ale mărimilor fizice pot fi calculate din cunoaşterea lui $\Psi(\mathbf{r}, t)$ şi vom analiza trecerea de la mecanica cuantică la cea clasică. Vom vedea, de asemenea, modul în care teoria Schrödinger explică cuantificarea nivelelor energetice şi vom încheia capitolul cu o scurtă discuţie a ecuaţiei Schrödinger în reprezentarea impulsurilor.

În căutarea unei ecuaţii care să fie satisfăcută de funcţia de undă Ψ, vom fi călăuziţi de următoarele principii. Întâi, ecuaţia ar trebui să fie *liniară şi omogenă*, astfel încât să fie valabil *princpiul suprapunerii*. Aceasta înseamnă că, dacă Ψ_1 şi Ψ_2 sunt soluţii ale ecuaţiei de undă pentru un sistem dat, orice altă combinaţie liniară $c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2$ (unde c_1 şi c_2 sunt constante) trebuie să fie, de asemenea, o soluţie. În al doilea rând, rezultatele obţinute cu această ecuaţie ar trebui să fie în concordanţă cu cele ale mecanicii clasice, în situaţii macroscopice, conform *principiului de corespondenţă*. În sfârşit, pentru a verifica ipoteza că evoluţia sistemului este întru totul determinată, odată ce funcţia de undă este cunoscută la un moment de timp dat, ecuaţia trebuie să fie de ordinul întâi în derivata temporală $\partial/\partial t$. Dacă ecuaţia ar conţine derivata de ordinul doi $\partial^2\Psi/\partial t^2$, atunci ar fi necesar să se precizeze atât Ψ, cât şi $\partial\Psi/\partial t$ la un moment dat, pentru a obţine o soluţie unică, ceea ce ar contrazice ipoteza conform căreia este necesară doar cunoaşterea lui Ψ.

3.1. ECUAŢIA SCHRÖDINGER TEMPORALĂ

Să începem prin a considera mişcarea unidimensională şi nerelativistă a unei particule libere de masă m, având un impuls bine definit, $\mathbf{p} = p_x\hat{\mathbf{x}}$ (unde $\hat{\mathbf{x}}$ este versorul axei x), de mărime $p = |p_x|$ şi o energie E. Presupunând că particula se deplasează în sensul pozitiv pe direcţia axei x (deci, $p_x = p$), am văzut în Cap. 2 că această particulă este descrisă de o undă plană monocromatică cu numărul de undă $k = p_x/\hbar$ şi pulsaţia $\omega = E/\hbar$, şi anume

$$\Psi(x, t) = A\, e^{i(kx-\omega t)} = A\, e^{i(p_x x - Et)/\hbar} \qquad [3.1]$$

unde, A este o constantă. Pulsaţia ω este legată de numărul de undă prin relaţia $\omega = \hbar k^2/2m$, care este echivalentă cu relaţia clasică

$$E = p_x^2 / 2m \qquad [3.2]$$

legând impulsul şi energia particulei. Acum, dacă diferenţiem ecuaţia [3.1] în raport cu timpul, avem

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{iE}{\hbar}\Psi. \qquad [3.3]$$

Pe de altă parte, diferenţiind de două ori ecuaţia [3.1] în raport cu x, găsim că

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = -\frac{p_x^2}{\hbar^2}\Psi. \qquad [3.4]$$

Din acest motiv, folosind [3.2], observăm că unda plană [3.1] satisface ecuaţia cu derivate parţiale

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\Psi(x,t) = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\Psi(x,t). \qquad [3.5]$$

Mai general, deoarece ecuaţia [3.5] este *liniară* şi *omogenă*, ea va fi satisfăcută de o suprapunere liniară de unde plane [3.1]. De exemplu, pachetul de undă [2.23]

$$\Psi(x,t) = (2\pi\hbar)^{-1/2}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{i[p_x x - E(p_x)t]/\hbar}\,\phi(p_x)\,dp_x \qquad [3.6]$$

asociat unei particule libere, "localizată", mişcându-se într-o singură dimensiune, este, de asemenea, soluţie a ecuaţiei [3.5], deoarece

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\Psi(x,t) &= (2\pi\hbar)^{-1/2}\int_{-\infty}^{+\infty} E(p_x)\, e^{i[p_x x - E(p_x)t]/\hbar}\,\phi(p_x)\,dp_x = \\ &= (2\pi\hbar)^{-1/2}\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{p_x^2}{2m}\, e^{i[p_x x - E(p_x)t]/\hbar}\,\phi(p_x)\,dp_x = \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\Psi(x,t). \end{aligned} \qquad [3.7]$$

Ecuaţia de undă [3.5] este cunoscută ca *ecuaţia Schrödinger temporală* pentru o particulă *liberă în cazul unidimensional*. Să remarcăm că această ecuaţie satisface cerinţele pe care le-am formulat la începutul acestui capitol. Într-adevăr, am văzut deja că aceasta este o ecuaţie *liniară* şi *omogenă* pentru funcţia de undă Ψ. Mai mult, amintindu-ne că în mecanica ondulatorie energia totală E este reprezentată prin operatorul $E_{op} = i\hbar\,\partial/\partial t$, iar componenta p_x a impulsului prin operatorul $(p_x)_{op} = -i\hbar\,\partial/\partial x$ (v.[2.20]), observăm că ecuaţia [3.5] poate fi scrisă sub forma

$$E_{op}\Psi(x,t) = \frac{1}{2m}\left[(p_x)_{op}\right]^2\Psi(x,t) \qquad [3.8]$$

care este "traducerea" cuanto-mecanică a relaţiei clasice [3.2]. Această analogie cu mecanica clasică este în concordanţă cu *principiul de corespondenţă*. Să remarcăm, de asemenea, că ecuaţia de undă [3.5] este o *ecuaţie de ordinul întâi în raport cu derivata temporală* $\partial/\partial t$. De aceea, dacă este dată funcţia de undă $\Psi(x, t)$ la momentul t_0, ea este determinată prin această ecuaţie la orice alt moment..

BCU IAŞI - CENTRUL UNIVERSITAR / LIBRARY

Generalizarea acestor consideraţii în trei dimensiuni, în cazul mişcării particulei libere, este simplă. O particulă liberă de masă m, având un impuls bine determinat $\mathbf{p}$ şi o energie E, este descrisă, în acest caz, de o undă plană

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = A\, e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \omega t)} = A\, e^{i(\mathbf{p}\cdot\mathbf{r} - Et)/\hbar} \qquad [3.9]$$

caracterizată prin numărul de undă $\mathbf{k} = \mathbf{p}/\hbar$ şi pulsaţia $\omega = \hbar k^2/2m$, care este echivalentă cu relaţia clasică

$$E = \mathbf{p}^2 / 2m \qquad [3.10]$$

dintre impuls şi energia particulei. Apoi, se verifică imediat că unda plană [3.9] satisface ecuaţia cu derivate parţiale

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\Psi(\mathbf{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi(\mathbf{r}, t) \qquad [3.11]$$

unde

$$\nabla^2 \equiv \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \qquad [3.12]$$

este operatorul Laplace. Ecuaţia de undă [3.11], care este generalizarea directă a ecuaţiei [3.5], reprezintă *ecuaţia Schrödinger temporală, în trei dimensiuni, pentru o particulă liberă*. La fel ca în cazul unidimensional, aceasta este o ecuaţie *liniară* şi *omogenă* care este, deci, satisfăcută de o suprapunere liniară oarecare de unde plane [3.9], în particular de pachetele de undă de forma [2.57] asociate particulelor libere "localizate". Ecuaţia [3.11] este, de asemenea, de ordinul întâi în derivata temporală $\partial/\partial t$. În final, folosind faptul că în mecanica ondulatorie, energia totală E şi impulsul $\mathbf{p}$ sunt reprezentate prin operatorii diferenţiali (v. [2.20])

$$E_{op} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}, \qquad \mathbf{p}_{op} = -i\hbar\nabla \qquad [3.13]$$

observăm că ecuaţia Schrödinger pentru o particulă liberă [3.11] poate fi scrisă, de asemenea, sub forma

$$E_{op}\Psi(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{2m}(\mathbf{p}_{op})^2\Psi(\mathbf{r}, t) \qquad [3.14]$$

în analogie formală cu ecuaţia clasică [3.10]. Să notăm că mărimea $\mathbf{p}^2/2m$ este reprezentată de operatorul [1]

$$T = \frac{1}{2m}(\mathbf{p}_{op})^2 = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 \qquad [3.15]$$

numit operatorul energiei cinetice a particulei.

Să încercăm, acum, să generalizăm ecuaţia Schrödinger [3.11] pentru particula liberă la cazul unei particule care se mişcă într-un câmp de forţă. Vom presupune că forţa $F(\mathbf{r}, t)$ care acţionează asupra particulei este derivabilă dintr-un potenţial

$$\mathbf{F}(\mathbf{r}, t) = -\nabla V(\mathbf{r}, t) \qquad [3.16]$$

astfel încât, pentru o particulă clasică, energia totală, E, este dată de suma dintre energia sa cinetică $\mathbf{p}^2/2m$ şi energia sa potenţială $V(\mathbf{r}, t)$

[1] În cele ce urmează vom renunţa la indicele "op" care semnifică operator, fără a exista posibilitatea unei confuzii cu o mărime notată cu acelaşi simbol (număr, vector etc.).

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$E = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{r}, t). \qquad [3.17]$$

Deoarece energia potenţială V nu depinde de $\mathbf{p}$ sau de E, discuţia de mai sus pentru cazul particulei libere, folosind [3.13], ne sugerează să scriem

$$E_{op}\Psi(\mathbf{r}, t) = \left[\frac{1}{2m}(\mathbf{p}_{op})^2 + V(\mathbf{r}, t)\right]\Psi(\mathbf{r}, t) \qquad [3.18]$$

astfel încât, generalizarea ecuaţiei Schrödinger [3.11] pentru particula liberă se citeşte

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\mathbf{r}, t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r}, t)\right]\Psi(\mathbf{r}, t). \qquad [3.19]$$

Aceasta este celebra *ecuaţie Schrödinger temporală* pentru o particulă care se mişcă într-un potenţial, propusă de către E.Schrödinger în 1926. Ea reprezintă ecuaţia fundamentală a mecanicii cuantice nerelativiste. Dorim să evidenţiem faptul că nu am *dedus* formal această ecuaţie, ci doar am făcut ca ea să fie plauzibilă. Asemeni legilor lui Newton, nu se poate demonstra că ecuaţia Schrödinger este adevărată. Cea mai bună justificare posibilă a ei provine dintr-o comparaţie exhaustivă între predicţiile bazate pe această ecuaţie şi experienţă. Aplicarea cu succes a ecuaţiei Schrödinger la numeroase probleme demonstrează corectitudinea ei în mecanica cuantică nerelativistă.

Se va vedea curând că operatorul din interiorul parantezelor din membrul drept al ecuaţiei Schrödinger [3.19] joacă un rol foarte important. El este numit operatorul hamiltonian al particulei şi se notează prin H. Folosind [3.15], avem

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V = \frac{1}{2m}(\mathbf{p}_{op})^2 + V = T + V \qquad [3.20]$$

iar ecuaţia Schrödinger temporală [3.19], poate fi rescrisă, deci, sub forma

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\mathbf{r}, t) = H\Psi(\mathbf{r}, t). \qquad [3.21]$$

Acum, în mecanica clasică, energia totală a sistemului exprimată în funcţie de coordonatele sistemului, impulsurile corespunzătoare şi timp se numeşte hamiltonianul (clasic) H_{cl} al acestui sistem. În particular, în cazul unei particule clasice mişcându-se într-un potenţial, din [3.17], avem

$$E = H_{cl}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) \qquad [3.22]$$

unde

$$H_{cl}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{r}, t). \qquad [3.23]$$

Comparând ecuaţiile [3.20] şi[3.23], observăm că operatorul hamiltonian din mecanica cuantică se obţine din hamiltonianul clasic H_{cl}, efectuând substituţia $\mathbf{p} \to \mathbf{p}_{op} = -i\hbar\nabla$, şi anume

$$H \equiv H_{cl}(\mathbf{r}, -i\hbar\nabla, t). \qquad [3.24]$$

Prin urmare, ecuaţia Schrödinger temporală[3.21] poate fi obţinută pornind de la ecuaţia clasică [3.22], prin substituţiile

$$E \to E_{op} = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}, \qquad \mathbf{p} \to \mathbf{p}_{op} = -i\hbar\nabla \qquad [3.25]$$

şi aplicând operatorii E_{op} şi $H \equiv H_{cl}(\mathbf{r}, -i\hbar\nabla, t)$ asupra funcţiei de undă $\Psi(\mathbf{r}, t)$ în ambii membri ai ecuaţiei. Aceasta evidenţiază chiar mai mult analogia cu mecanica clasică, impusă de principiul de corespondenţă. În acest capitol, mai târziu, vom discuta mai în detaliu despre limita clasică a ecuaţiei Schrödinger.

La fel ca în cazul particulei libere, ecuaţia Schrödinger temporală [3.19], pentru o particulă care se mişcă într-un potenţial este *liniară* şi *omogenă*. Prin urmare, dacă $\Psi_1(\mathbf{r}, t)$ şi $\Psi_2(\mathbf{r}, t)$ sunt soluţii distincte ale ecuaţiei [3.19], atunci şi

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = c_1\Psi_1(\mathbf{r}, t) + c_2\Psi_2(\mathbf{r}, t) \qquad [3.26]$$

este tot o soluţie a ecuaţiei, unde c_1 şi c_2 sunt constante complexe. Mai general, o suprapunere liniară oarecare de soluţii ale ecuaţiei Schrödinger temporale [3.19] este, de asemenea, o soluţie a ecuaţiei, în acord cu principiul suprapunerii. Să subliniem, de asemenea, faptul că ecuaţia [3.19] este o *ecuaţie de ordinul întâi în derivata în raport cu timpul* $\partial/\partial t$, astfel încât, dacă se cunoaşte valoarea iniţială a funcţiei de undă la momentul t_0, şi anume $\Psi(\mathbf{r}, t_0)$, atunci, rezolvând ecuaţia, poate fi găsită valoarea acesteia la orice alt moment. Deci, din punct de vedere matematic, problema fundamentală este de a găsi o soluţie $\Psi(\mathbf{r}, t)$ a ecuaţiei Schrödinger [3.19], care să satisfacă condiţii iniţiale date.

Condiţii de continuitate

Presupunând că potenţialul $V(\mathbf{r}, t)$ este o funcţie continuă în raport cu fiecare coordonată carteziană x, y şi z, din [3.19], este evident faptul că fiecare dintre $\Psi(\mathbf{r}, t)$, $\partial\Psi/\partial t$ şi $\nabla\Psi$ este, de asemenea, o funcţie continuă de x, y şi z. Dacă $V(\mathbf{r}, t)$ prezintă discontinuităţi (salturi) finite, ca funcţie de x, y, şi z, atunci, din ecuaţia Schrödinger se poate observa că $\nabla^2\Psi$ prezintă salturi finite corespunzătoare, ca funcţie de x, y şi z. Din aceasta rezultă că $\nabla\Psi$ trebuie să fie continuă, ca funcţie de x, y şi z, deoarece, în caz contrar, $\nabla^2\Psi$ ar deveni infinită în punctele în care $\nabla\Psi$ variază continuu. La rândul său, deoarece $\nabla\Psi$ este continuă, atunci Ψ şi $\partial\Psi/\partial t$ trebuie să fie continue, de asemenea ca funcţii de x, y şi z.

Întorcându-ne acum la dependenţa temporală, din [3.19] vedem că, dacă $V(\mathbf{r}, t)$ este o funcţie continuă de t, atunci la fel vor fi $\Psi(\mathbf{r}, t)$ şi $\partial\Psi/\partial t$. Cu toate acestea, dacă $V(\mathbf{r}, t)$ prezintă discontinuităţi finite ca funcţie de t, la fel va fi şi $\partial\Psi/\partial t$, în timp ce $\Psi(\mathbf{r}, t)$ rămâne funcţie continuă de t.

3.2. CONSERVAREA PROBABILITĂŢII

Aşa cum am explicat în Cap.2, în mecanica cuantică funcţia de undă asociată unei particule are o *interpretare statistică*. Conform postulatului lui Bohr (v. secţiunea 2.2), dacă o particulă este descrisă de o funcţie de undă $\Psi(\mathbf{r},t)$, probabilitatea de a găsi particula la momentul t, într-un element de volum $d\mathbf{r} \equiv dx\,dy\,dz$ în jurul punctului $\mathbf{r} \equiv (x, y, z)$, este

$$P(\mathbf{r}, t)\,d\mathbf{r} = |\Psi(\mathbf{r}, t)|^2\,d\mathbf{r} \qquad [3.27]$$

astfel încât $|\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 = \Psi^*(\mathbf{r}, t)\Psi(\mathbf{r}, t)$ este o *densitate de probabilitate a poziţiei*. Presupunând că particula este cuprinsă într-un volum dat V_0 (de exemplu, o cameră), am văzut în Cap. 2 că *la orice moment t* funcţia de undă $\Psi(\mathbf{r}, t)$ poate fi aleasă astfel încât să satisfacă *condiţia de normare*

$$\int |\Psi(\mathbf{r},t)|^2 \, d\mathbf{r} = 1 \qquad [3.28]$$

unde integrala se efectuează pe tot spaţiul. Această condiţie exprimă simplu faptul că probabilitatea de a găsi particula undeva, la momentul t, este egală cu unu. În Cap. 2 am văzut că funcţiile de undă pentru care integrala din stânga lui [3.28] există, sunt numite de *pătrat integrabil*, şi că unele funcţii de undă nu pot fi normate în acest fel. De exemplu, în cazul undelor plane ca cele exprimate prin [3.9], integrala din stânga lui [3.28] este divergentă. Cu toate acestea, am recunoscut că această dificultate se datorează faptului că o undă plană reprezintă situaţia fizică idealizată a unei particule libere care are impulsul perfect definit şi, de aceea, ea este total "delocalizată". Dacă se înlătură cerinţa ca particula să aibă un impuls bine definit, atunci, după cum am văzut în Cap. 2, putem construi pachete de undă, care pot fi normate la unitate. Deocamdată, vom considera numai funcţii de undă de pătrat integrabil Ψ, care satisfac condiţia de normare [3.28].

Să ne întrebăm acum ce se întâmplă pe măsură ce se schimbă timpul. Interpretarea lui $|\Psi(\mathbf{r},t)|^2$ ca o densitate de probabilitate a poziţiei reclamă, evident, faptul ca probabilitatea de a găsi particula oriunde în spaţiu să rămână unu, atunci când variază timpul, altfel spus, *probabilitatea se conservă*. Cu alte cuvinte, odată ce $\Psi(\mathbf{r},t)$ este normată conform lui [3.28], la un moment dat t, atunci ea trebuie să rămână la fel pentru tot restul timpului. Integrala de normare din stânga lui [3.28] trebuie, deci, să fie independentă de timp şi anume

$$\frac{\partial}{\partial t}\int P(\mathbf{r},t)\, d\mathbf{r} = 0 \qquad [3.29]$$

unde $P(\mathbf{r},t)$ este dată de [3.27] şi să amintim că integrala se extinde pe întreg spaţiul.

Pentru a verifica faptul că această relaţie se verifică într-adevăr în teoria lui Schrödinger, să pornim prin a considera probabilitatea de a găsi particula la momentul t, într-un volum finit V, şi anume

$$\int_V P(\mathbf{r},t)\, d\mathbf{r} = \int_V |\Psi(\mathbf{r},t)|^2 \, d\mathbf{r} \qquad [3.30]$$

unde integralele se efectuează pe întreg volumul V. Rata de schimb a acestei probabilităţi este

$$\frac{\partial}{\partial t}\int_V P(\mathbf{r},t)\, d\mathbf{r} = \int_V \left[\Psi^*\left(\frac{\partial \Psi}{\partial t}\right) + \left(\frac{\partial \Psi^*}{\partial t}\right)\Psi\right] d\mathbf{r} \qquad [3.31]$$

Dar, funcţia de undă temporală $\Psi(\mathbf{r},t)$ nu este una oarecare, ci este guvernată de ecuaţia Schrödinger temporală [3.19]. Folosind această ecuaţie şi complex conjugata ei

$$-i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi^*(\mathbf{r},t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r},t)\right]\Psi^*(\mathbf{r},t) \qquad [3.32]$$

unde am folosit faptul că $V(\mathbf{r},t)$ este o mărime *reală*, găsim că

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial t}\int_V P(\mathbf{r},t)\, d\mathbf{r} &= \frac{i\hbar}{2m}\int_V \left[\Psi^*(\nabla^2\Psi) - (\nabla^2\Psi^*)\Psi\right] d\mathbf{r} = \\ &= \frac{i\hbar}{2m}\int_V \nabla\left[\Psi^*(\nabla\Psi) - (\nabla\Psi^*)\Psi\right] d\mathbf{r} = -\int_V \nabla\cdot\mathbf{j}\, d\mathbf{r}.\end{aligned} \qquad [3.33]$$

În ultima linie am introdus vectorul

$$\mathbf{j}(\mathbf{r},t) = \frac{\hbar}{2mi}\left[\Psi^*(\nabla\Psi) - (\nabla\Psi^*)\Psi\right] \qquad [3.34]$$

a cărui semnificaţie fizică va fi discutată în curând. Folosind teorema Green [2], putem transforma integrala de volum din membrul drept al ecuaţiei [3.33] într-o integrală pe suprafaţa care limitează volumul V

$$\frac{\partial}{\partial t}\int_V P(\mathbf{r},t)\,d\mathbf{r} = -\int_S \mathbf{j}\cdot d\mathbf{S}, \qquad [3.35]$$

unde dS este un vector a cărui mărime este egală cu elementul dS al suprafeţei S şi a cărui direcţie este dată de normala spre exterior la dS.

Relaţiile de mai sus sunt valabile pentru orice volum V. Pentru a studia rata de modificare a integralei de normare [3.20], trebuie să extindem volumul la întreg spaţiul. Suprafaţa S din [3.35] tinde, atunci, la infinit. Deoarece Ψ este de pătrat integrabil, ea se anulează la distanţe mari [3], astfel încât integrala de suprafaţă din [3.35] este egală cu zero, iar condiţia [3.29] este satisfăcută. Este important de subliniat că demonstrarea relaţiei [3.29] se bazează pe faptul că ecuaţia Schrödinger [3.19] este de ordinul întâi în derivata temporală $\partial/\partial t$ (aceasta permiţându-ne să eliminăm derivatele temporale din membrul drept al lui [3.31]) şi de faptul că energia potenţială $V(\mathbf{r}, t)$ este *reală*.

Conservarea probabilităţii şi hermiticitatea hamiltonianului

Condiţia [3.29] exprimând conservarea în timp a normării funcţiei de undă poate fi formulată, de asemenea, în termenii operatorului hamiltonian, H. Într-adevăr, folosind forma [3.21] a ecuaţiei Schrödinger temporale şi complex conjugata ei

$$-i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi^*(\mathbf{r},t) = \left[H\Psi(\mathbf{r},t)\right]^* \qquad [3.36]$$

putem scrie membrul stâng din [3.29] sub forma

$$\frac{\partial}{\partial t}\int_v P(\mathbf{r},t)\,d\mathbf{r} = \frac{\partial}{\partial t}\int\left|\Psi(\mathbf{r},t)\right|^2 d\mathbf{r} = \int\left[\Psi^*\left(\frac{\partial\Psi}{\partial t}\right) + \left(\frac{\partial\Psi^*}{\partial t}\right)\Psi\right]d\mathbf{r} =$$
$$= (i\hbar)^{-1}\int\left[\Psi^*(H\Psi) - (H\Psi)^*\Psi\right]d\mathbf{r} \qquad [3.37]$$

astfel încât condiţia [3.29] devine

$$\int\Psi^*(H\Psi)\,d\mathbf{r} = \int(H\Psi)^*\Psi\,d\mathbf{r} \qquad [3.38]$$

Această condiţie trebuie să fie valabilă pentru toate funcţiile de pătrat integrabil $\Psi(\mathbf{r},t)$ şi, de aici, ea reprezintă o restricţie asupra operatorului hamiltonian, H. Operatorii care satisfac condiţia [3.38] pentru toate funcţiile Ψ se numesc *operatori hermitici*. Am arătat,

---

[2] Teorema Green (numită şi teorema Gauss a divergenţei) stabileşte că integrala de suprafaţă a componentei unui vector **A** în lungul normalei exterioare la o suprafaţă închisă S este egală cu integrala divergenţei lui **A**, calculată pe volumul V închis de suprafaţă, adică

$$\int_V \nabla\cdot\mathbf{A}\,d\mathbf{r} = \int_S \mathbf{A}\cdot d\mathbf{S}$$

unde $d\mathbf{S} = \hat{\mathbf{n}}\,dS$, $\hat{\mathbf{n}}$ fiind vectorul unitar al normalei spre exterior, iar dS - elementul suprafeţei S.

[3] Dacă particula este închisă într-un volum V_0, atunci Ψ se anulează în afara acestui volum şi deci pe o suprafaţă care limitează orice volum care îl conţine pe V_0.

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

astfel, că cerinţa conservării impulsului implică faptul că operatorul hamiltonian, H, care apare în ecuaţia Schrödinger [3.21] trebuie să fie hermitic atunci când acţionează asupra funcţiilor de undă de pătrat integrabil. Evident, deoarece condiţia [3.29] exprimând conservarea în timp a normării lui $\Psi(\mathbf{r}, t)$ rezultă din ecuaţia Schrödinger [3.19], după cum s-a arătat mai sus, înseamnă că hamiltonianul [3.20] al unei particule într-un potenţial real $V(\mathbf{r}, t)$ este un operator hermitic.

Densitatea curentului de probabilitate

Să ne întoarcem acum la ecuaţia [3.35]. Deoarece rata de modificare a probabilităţii de a găsi particula într-un volum V este egală cu fluxul de probabilitate care trece prin suprafaţa S care limitează volumul V, vectorul $\mathbf{j}$ dat de [3.34] poate fi interpretat ca o *densitate a curentului de probabilitate*. Ecuaţia

$$\frac{\partial}{\partial t} P(\mathbf{r}, t) + \nabla \cdot \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = 0 \qquad [3.39]$$

care rezultă din [3.33] este analoagă unei *ecuaţii de continuitate*, exprimând conservarea sarcinii în electrodinamică sau conservarea substanţei în hidrodinamică. Ea are o formă familiară asociată legii de conservare pentru un fluid clasic de densitate P şi densitate de curent $\mathbf{j}$, într-un mediu în care nu există surse sau găuri. Să notăm faptul că densitatea curentului de probabilitate [3.34] mai poate fi scrisă ca

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = \mathrm{Re}\left\{\Psi^* \frac{\hbar}{\mathrm{i}m} \nabla\Psi\right\}. \qquad [3.40]$$

Deoarece operatorul $(\hbar / \mathrm{i}m)\nabla$ reprezintă mărimea $\mathbf{p}/m$ (adică viteza $\mathbf{v}$ a particulei), observăm că $\mathbf{j}$ corespunde produsului dintre viteză şi densitate. Astfel, este rezonabil să-l interpretăm pe $\mathbf{j}$ ca pe o densitate a curentului de probabilitate. Să remarcăm, de asemenea, din [3.40], că $\mathbf{j}$ se anulează dacă funcţia de undă Ψ este reală. Pentru a descrie, deci, situaţii în care curentul de probabilitate este nenul, este necesar să folosim funcţii de undă complexe. În sfârşit, să remarcăm că, deoarece funcţia de undă Ψ şi gradientul ei $\nabla\Psi$ sunt funcţii continue în $\mathbf{r}$, densitatea curentului de probabilitate $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t)$ nu are discontinuităţi când $\mathbf{r}$ variază, la fel ca şi densitatea de probabilitate $P(\mathbf{r}, t)$.

3.3. VALORI MEDII. OPERATORI

Fie $\Psi(\mathbf{r}, t)$ funcţia de undă a unei particule, normată la unitate. Dată fiind interpretarea statistică asociată lui Ψ, vom arăta, acum, modul în care poate fi extrasă informaţia referitoare la comportarea particulei, din cunoaşterea lui Ψ. Mai întâi de toate, deoarece $P(\mathbf{r}, t)\mathrm{d}\mathbf{r} = \Psi^*(\mathbf{r}, t)\Psi(\mathbf{r}, t)\,\mathrm{d}\mathbf{r}$ reprezintă probabilitatea de a găsi particula la momentul t într-un volum elementar $\mathrm{d}\mathbf{r}$ centrat pe punctul $\mathbf{r}$, atunci valoarea medie a vectorului de poziţie $\mathbf{r}$ al particulei, pe care o vom nota $\langle\mathbf{r}\rangle$, este dată de

$$\langle\mathbf{r}\rangle = \int \mathbf{r} P(\mathbf{r}, t)\,\mathrm{d}\mathbf{r} = \int \Psi^*(\mathbf{r}, t)\,\mathbf{r}\,\Psi(\mathbf{r}, t)\,\mathrm{d}\mathbf{r}\,. \qquad [3.41]$$

Ordinea factorilor din integrand, evident, nu are importanţă; cea pe care am adoptat-o în [3.41] va fi convenabilă în continuare.

Ca rezultat al interpretării lui $P(\mathbf{r}, t)$ ca densitate de probabilitate a poziţiei, semnificaţia fizică atribuită valorii medii $\langle\mathbf{r}\rangle$ este următoarea: ea reprezintă valoarea medie a măsurătorilor lui $\mathbf{r}$ efectuate pe un număr foarte mare de sisteme independente,

echivalente, identic pregătite şi reprezentate prin funcţia de undă Ψ. Să remarcăm că ecuaţia [3.41] este echivalentă cu următoarele trei ecuaţii

$$\langle x \rangle = \int \Psi^*(\mathbf{r}, t)\, x\, \Psi(\mathbf{r}, t)\, d\mathbf{r} \qquad [3.42a]$$

$$\langle y \rangle = \int \Psi^*(\mathbf{r}, t)\, y\, \Psi(\mathbf{r}, t)\, d\mathbf{r} \qquad [3.42b]$$

$$\langle z \rangle = \int \Psi^*(\mathbf{r}, t)\, z\, \Psi(\mathbf{r}, t)\, d\mathbf{r} \qquad [3.42c]$$

Ar trebui notat faptul că valorile medii sunt funcţii doar de timp, deoarece asupra coordonatelor spaţiale s-a integrat. Să remarcăm, de asemenea, că mărimile $\langle x \rangle$, $\langle y \rangle$ şi $\langle z \rangle$ sunt evident reale, astfel încât cele trei componente x, y şi z, considerate ca operatori ce acţionează asupra funcţiei de undă $\Psi(\mathbf{r}, t)$, în membrul drept al ecuaţiilor [3.42], sunt hermitice (v. [3.38]).

Mai general, valoarea medie a unei funcţii oarecare de coordonatele particulei şi de timp, $f(\mathbf{r}, t) \equiv f(x, y, z, t)$, este dată de

$$\langle f(\mathbf{r}, t) \rangle = \int f(\mathbf{r}, t) P(\mathbf{r}, t)\, d\mathbf{r} = \int \Psi^*(\mathbf{r}, t)\, f(\mathbf{r}, t)\, \Psi(\mathbf{r}, t)\, d\mathbf{r} \qquad [3.43]$$

evident, cu condiţia ca integrala să existe. Ordinea factorilor din integrand a fost aleasă, din nou, pentru comoditate. Să observăm că $f(\mathbf{r}, t)$, considerată ca operator acţionând asupra lui $\Psi(\mathbf{r}, t)$ este hermitic, dacă funcţia f este reală. Ca exemplu, valoarea medie a energiei potenţiale este

$$\langle V(\mathbf{r}, t) \rangle = \int \Psi^*(\mathbf{r}, t) V(\mathbf{r}, t)\, \Psi(\mathbf{r}, t)\, d\mathbf{r} \qquad [3.44]$$

Pentru a calcula valoarea medie a impulsului $\mathbf{p}$ al particulei, să reamintim că dacă $\Phi(\mathbf{p}, t)$ este funcţia de undă a particulei în reprezentarea impulsului, normată la unitate, atunci $\Pi(\mathbf{p}, t)d\mathbf{p} = \Phi^*(\mathbf{p}, t)\, \Phi(\mathbf{p}, t)\, d\mathbf{p}$ este probabilitatea de a găsi la momentul t, impulsul particulei în elementul de volum $d\mathbf{p} = dp_x dp_y dp_z$ centrat pe punctul $\mathbf{p} \equiv (p_x, p_y, p_z)$, din spaţiul impulsului (v. [2.63]). Valoarea medie a lui $\mathbf{p}$ este, deci, dată de

$$\langle \mathbf{p} \rangle = \int \mathbf{p}\, \Pi(\mathbf{p}, t)\, d\mathbf{p} = \int \Phi^*(\mathbf{p}, t)\, \mathbf{p}\, \Phi(\mathbf{p}, t)\, d\mathbf{p} \qquad [3.45]$$

o ecuaţie care este echivalentă cu următoarele trei ecuaţii

$$\langle p_x \rangle = \int \Phi^*(\mathbf{p}, t)\, p_x\, \Phi(\mathbf{p}, t)\, d\mathbf{p} \qquad [3.46a]$$

$$\langle p_y \rangle = \int \Phi^*(\mathbf{p}, t)\, p_y\, \Phi(\mathbf{p}, t)\, d\mathbf{p} \qquad [3.46b]$$

$$\langle p_z \rangle = \int \Phi^*(\mathbf{p}, t)\, p_z\, \Phi(\mathbf{p}, t)\, d\mathbf{p} \qquad [3.46c]$$

Mai general, valoarea medie a unei funcţii arbitrare $g(\mathbf{p}, t) \equiv g(p_x, p_y, p_z, t)$ este

$$\langle g(\mathbf{p}, t) \rangle = \int g(\mathbf{p}, t)\, \Pi(\mathbf{p}, t)\, d\mathbf{p} = \int \Phi^*(\mathbf{p}, t)\, g(\mathbf{p}, t)\, \Phi(\mathbf{p}, t)\, d\mathbf{p}\,. \qquad [3.47]$$

De exemplu, valoarea medie a energiei cinetice este

$$\left\langle \frac{\mathbf{p}^2}{2m} \right\rangle = \int \Phi^*(\mathbf{p}, t)\, \frac{\mathbf{p}^2}{2m}\, \Phi(\mathbf{p}, t)\, d\mathbf{p} \qquad [3.48]$$

BCU IAŞI / CENTRUL UNIVERSITAR LIBRARY

Vom obţine, acum, o altă formă a valorii medii pentru p, care implică funcţia de undă din reprezentarea poziţiei, $\Psi(\mathbf{r}, t)$, decât funcţia de undă din reprezentarea impulsului, $\Phi(\mathbf{p}, t)$. Pentru aceasta, considerăm mai întâi valoarea medie a lui p_x, dată de [3.46a]. Folosind [2.61] pentru a-l exprima pe $\Phi(\mathbf{p}, t)$ în termenii lui $\Psi(\mathbf{r}, t)$ şi, scriind, în mod similar

$$\Phi^*(\mathbf{p}, t) = (2\pi\hbar)^{-3/2} \int e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}'/\hbar} \Psi^*(\mathbf{r}', t)\, d\mathbf{r}' \qquad [3.49]$$

obţinem prin substituţie în [3.46a]

$$\langle p_x \rangle = (2\pi\hbar)^{-3} \int d\mathbf{p} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}'\, e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}'/\hbar} \Psi^*(\mathbf{r}', t) p_x\, e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar} \Psi(\mathbf{r}, t). \qquad [3.50]$$

Acum, observăm că

$$p_x\, e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar} = p_x\, e^{-i(p_x x + p_y y + p_z z)/\hbar} = i\hbar \frac{\partial}{\partial x} e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar} \qquad [3.51]$$

astfel încât, ecuaţia [3.50] o putem scrie sub forma

$$\langle p_x \rangle = (2\pi\hbar)^{-3} \int d\mathbf{p} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}'\, e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}'/\hbar} \Psi^*(\mathbf{r}', t) \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial x} e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar} \right) \Psi(\mathbf{r}, t). \qquad [3.52]$$

Să integrăm, acum, prin părţi, în raport cu x. Partea integrată, care este proporţională cu valoarea funcţiei de undă $\Psi(\mathbf{r}, t)$ la $|x| = \infty$, se anulează deoarece $\Psi(\mathbf{r}, t)$ este o funcţie de undă normabilă şi care este egală cu zero la limita $|x| \to \infty$. Prin urmare, avem

$$\langle p_x \rangle = (2\pi\hbar)^{-3} \int d\mathbf{p} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \Psi^*(\mathbf{r}', t)\, e^{i\mathbf{p}\cdot(\mathbf{r}'-\mathbf{r})/\hbar} \left[-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \Psi(\mathbf{r}, t) \right]. \qquad [3.53]$$

Acum, din ecuaţia [A.50] a Anexei A, avem

$$\delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) = (2\pi\hbar)^{-3} \int e^{i\mathbf{p}\cdot(\mathbf{r}'-\mathbf{r})/\hbar} d\mathbf{p} \qquad [3.54]$$

unde δ este funcţia delta a lui Dirac. Integrarea după p în [3.53] se efectuează, astfel, fără dificultate şi rezultă

$$\langle p_x \rangle = \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \Psi^*(\mathbf{r}', t)\, \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) \left[-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \Psi(\mathbf{r}, t) \right] \qquad [3.55]$$

iar pe baza ecuaţiei [A.51] a Anexei A se poate efectua integrarea după r' pentru a obţine

$$\langle p_x \rangle = \int \Psi^*(\mathbf{r}, t) \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \Psi(\mathbf{r}, t)\, d\mathbf{r}. \qquad [3.56a]$$

Procedând la fel cu $\langle p_y \rangle$ şi cu $\langle p_z \rangle$, găsim că

$$\langle p_y \rangle = \int \Psi^*(\mathbf{r}, t) \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial y} \right) \Psi(\mathbf{r}, t)\, d\mathbf{r} \qquad [3.56b]$$

şi

$$\langle p_z \rangle = \int \Psi^*(\mathbf{r}, t) \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial z} \right) \Psi(\mathbf{r}, t)\, d\mathbf{r}. \qquad [3.56c]$$

Cele trei ecuaţii [3.56] sunt echivalente cu ecuaţia

$$\langle \mathbf{p} \rangle = \int \Psi^*(\mathbf{r}, t)(-i\hbar\nabla)\Psi(\mathbf{r}, t)\, d\mathbf{r}. \qquad [3.57]$$

BCU IAŞI CENTRALA UNIVERSITY LIBRARY

Observăm, de asemenea, că ecuaţiile [3.46] implică faptul că valorile medii $\langle p_x \rangle$, $\langle p_y \rangle$ şi $\langle p_z \rangle$ sunt reale, astfel încât operatorii $(-i\hbar\,\partial/\partial x)$, $(-i\hbar\,\partial/\partial y)$ şi $(-i\hbar\,\partial/\partial z)$, care acţionează asupra funcţiei de undă $\Psi(\mathbf{r}, t)$, sunt hermitici.

Rezultatul [3.57] poate fi generalizat şi pentru funcţii mult mai complicate. De exemplu, dacă n este un întreg pozitiv, utilizând o generalizare simplă a metodei de mai sus (problema 3.3), avem

$$\left\langle p_x^n \right\rangle = \int \Psi^*(\mathbf{r}, t)\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right)^n \Psi(\mathbf{r}, t)\,d\mathbf{r}. \qquad [3.58]$$

cu condiţia ca integralele să fie convergente. Mai general, dacă $g(p_x, p_y, p_z, t)$ este o serie polinomială sau absolut convergentă în p_x, p_y, p_z, avem

$$\left\langle g(p_x, p_y, p_z, t)\right\rangle = \int \Psi^*(\mathbf{r}, t)\; g\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}, -i\hbar\frac{\partial}{\partial y}, -i\hbar\frac{\partial}{\partial z}, t\right)\Psi(\mathbf{r}, t)\,d\mathbf{r}. \qquad [3.59]$$

sau, folosind o scriere mai compactă

$$\langle g(\mathbf{p}, t)\rangle = \int \Psi^*(\mathbf{r}, t)\; g(-i\hbar\nabla, t)\Psi(\mathbf{r}, t)\,d\mathbf{r} \qquad [3.60]$$

şi să notăm că, dacă funcţia g este reală, atunci operatorul $g(-i\hbar\,\nabla, t)$ este hermitic.

Privind în urmă la valorile probabile [3.41]-[3.44] şi [3.56]-[3.60] obţinute din funcţia de undă $\Psi(\mathbf{r}, t)$, în reprezentarea poziţiei, observăm că toate pot fi scrise sub forma

$$\langle A\rangle = \int \Psi^*(\mathbf{r}, t)\; A\,\Psi(\mathbf{r}, t)\,d\mathbf{r} \qquad [3.61]$$

unde, A este operatorul asociat mărimii a cărei valoare medie trebuie să fie evaluată. Dacă avem de-a face cu o funcţie $f(\mathbf{r}, t)$ de coordonatele particulei şi de timp, atunci acţiunea lui A asupra lui Ψ constă din înmulţirea funcţiei de undă Ψ cu funcţia $f(\mathbf{r}, t)$. Dacă mărimea a cărei valoare medie trebuie să fie calculată este o funcţie $g(\mathbf{p}, t)$, operatorul A se obţine efectuând în $g(\mathbf{p}, t)$ substituţia $\mathbf{p} \to -i\hbar\,\nabla$; să notăm faptul că aceasta este exact substituţia care ne permite să obţinem ecuaţia Schrödinger (v.[3.13]).

Este important de remarcat faptul că operatorii pe care i-am considerat până acum, sunt fiecare dintre ei, multiplicativi sau diferenţiali şi, deci, aparţin categoriei de operatori *liniari*. Un operator A se spune că este liniar dacă acţiunea sa asupra a două funcţii Ψ_1 şi Ψ_2 este astfel încât

$$A(c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2) = c_1(A\Psi_1) + c_2(A\Psi_2) \qquad [3.62]$$

unde c_1 şi c_2 sunt numere complexe arbitrare. Majoritatea operatorilor utilizaţi în mecanica cuantică sunt liniari şi, în cele ce urmează, dacă nu se precizează altfel, termenul de "operator" va însemna un operator liniar.

Până acum, am considerat mărimi care sunt *fiecare* funcţii $f(\mathbf{r}, t)$ de $\mathbf{r}$ şi t *sau* funcţii $g(\mathbf{p}, t)$ de $\mathbf{p}$ şi t. Cu toate acestea, unele variabile dinamice pot fi funcţii de $\mathbf{r}$, $\mathbf{p}$ şi t, deci pot conţine simultan pe $\mathbf{r}$ şi $\mathbf{p}$. Acesta este, de exemplu, cazul energiei totale $E = \mathbf{p}^2/2m + V(\mathbf{r}, t)$ a unei particule care se mişcă într-un potenţial căruia îi este asociat operatorul hamiltonian [3.20], şi anume $H = -(\hbar^2/2m)\nabla^2 + V(\mathbf{r}, t)$. Pentru a găsi o metodă de evaluare a valorii medii pentru E, în acord cu principiul de corespondenţă, vom cere ca

$$\langle E\rangle = \left\langle \frac{\mathbf{p}^2}{2m} \right\rangle + \langle V\rangle \qquad [3.63]$$

astfel încât obţinem mediile corecte la limita clasică (v. [3.22]-[3.23]). Amintindu-ne de regulile de substituţie [3.25], putem scrie relaţia [3.63] sub forma

$$\left\langle \mathrm{i}\hbar \frac{\partial}{\partial t} \right\rangle = \left\langle -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 \right\rangle + \langle V\rangle \qquad [3.64]$$

şi observăm că ecuaţia de mai sus este consistentă cu ecuaţia Schrödinger [3.19], cu condiţia ca valoarea medie să fie definită, în cazul general, cu operatorul acţionând la dreapta asupra lui Ψ şi fiind înmulţit la stânga cu Ψ^*. Astfel, avem

$$\langle E\rangle = \int \Psi^*(\mathbf{r},t)\left(\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\right)\Psi(\mathbf{r},t)\,\mathrm{d}\mathbf{r} = \int \Psi^*(\mathbf{r},t)\,H\Psi(\mathbf{r},t)\,\mathrm{d}\mathbf{r} =$$

$$= \int \Psi^*(\mathbf{r},t)\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r},t)\right]\Psi(\mathbf{r},t)\,\mathrm{d}\mathbf{r} = \langle H\rangle. \qquad [3.65]$$

Generalizând rezultatele de mai sus, suntem conduşi, deci, să postulăm că dacă starea dinamică a unei particule este descrisă de funcţia de undă în reprezentarea poziţiei $\Psi(\mathbf{r}, t)$, normată la unitate, valoarea medie a variabilei dinamice trebuie să se calculeze după cum urmează.

1. Se asociază mai întâi, variabilei dinamice $\mathscr{A} \equiv A(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$, reprezentând o mărime fizică, operatorul liniar

$$A(\mathbf{r}, -\mathrm{i}\hbar\nabla, t) \qquad [3.66]$$

obţinut prin efectuarea substituţiei $\mathbf{p} \to -\mathrm{i}\hbar\nabla$, oriunde apare impulsul p. Această regulă, oricum, are nevoie de unele clarificări pe care le vom discuta în curând.

2. Apoi, se calculează valoarea medie din expresia

$$\langle A\rangle = \int \Psi^*(\mathbf{r},t)\,A(\mathbf{r}, -\mathrm{i}\hbar\nabla, t)\,\Psi(\mathbf{r},t)\,\mathrm{d}\mathbf{r}. \qquad [3.67]$$

Dacă funcţia de undă $\Psi(\mathbf{r}, t)$ nu este normată la unitate, expresia de mai sus trebuie înlocuită prin

$$\langle A\rangle = \frac{\int \Psi^*(\mathbf{r},t)\,A(\mathbf{r}, -\mathrm{i}\hbar\nabla, t)\,\Psi(\mathbf{r},t)\,\mathrm{d}\mathbf{r}}{\int \Psi^*(\mathbf{r},t)\,\Psi(\mathbf{r},t)\,\mathrm{d}\mathbf{r}}. \qquad [3.68]$$

Operatorii A asociaţi mărimilor fizice $\mathscr{A}$ sunt supuşi unei restricţii importante, care apare în felul următor. Rezultatele măsurătorilor lui $\mathscr{A}$ şi, deci, valoarea medie $\langle A\rangle$ trebuie să fie, evident, mărimi *reale*. În consecinţă, pentru orice funcţie de undă Ψ, condiţia

$$\int \Psi^* A\Psi\,\mathrm{d}\mathbf{r} = \int (A\Psi)^*\,\Psi\,\mathrm{d}\mathbf{r} \qquad [3.69]$$

trebuie să fie satisfăcută, ceea ce înseamnă ca operatorul A asociat mărimii dinamice $\mathscr{A}$ să fie *hermitic*. În *Tabelul 3.1* sunt enumeraţi câţiva operatori hermitici importanţi care acţionează în reprezentarea poziţiei, împreună cu mărimile fizice cărora le corespund.

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

După cum am văzut deja, condiţia realităţii valorilor medii - şi, deci, caracterul hermitic al operatorilor A asociaţi mărimilor dinamice - este satisfăcută automat pentru funcţiile reale, $f(\mathbf{r}, t)$ sau $g(\mathbf{p}, t)$. Cu toate acestea, în cazul funcţiilor care depind şi de r

Tabelul 3.1 Mărimi fizice şi operatorii corespunzători care acţionează în reprezentarea poziţiei

Mărimea fizică	*Operatorul*
Coordonata de poziţie x	x
Vectorul de poziţie $\mathbf{r}$	$\mathbf{r}$
Componenta x a impulsului p_x	$-\mathrm{i}\hbar\dfrac{\partial}{\partial x}$
Impulsul $\mathbf{p}$	$-\mathrm{i}\hbar\nabla$
Energia cinetică $T=\dfrac{\mathbf{p}^2}{2m}$	$-\dfrac{\hbar^2}{2m}\nabla^2$
Energia potenţială $V(\mathbf{r}, t)$	$V(\mathbf{r}, t)$
Energia totală $\dfrac{\mathbf{p}^2}{2m}+V(\mathbf{r}, t)$	$H=-\dfrac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(\mathbf{r}, t)$

şi de $\mathbf{p}$, aceasta nu este obligatoriu valabil. Să considerăm, de exemplu, o particulă mişcându-se într-o singură dimensiune, descrisă de funcţia de undă $\Psi(x, t)$, normată la unitate şi să presupunem că dorim să calculăm valoarea medie a mărimii xp_x. După regula stabilită mai sus, putem scrie

$$\langle xp_x\rangle=\int_{-\infty}^{+\infty}\Psi^*(x,t)\,x(-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial x})\Psi(x,t)\,\mathrm{d}x. \qquad [3.70]$$

Integrând prin părţi şi omiţând argumentele lui Ψ şi Ψ^* pentru a simplifica notaţia, avem

$$\langle xp_x\rangle=\left[-\mathrm{i}\hbar x\Psi^*\Psi\right]_{-\infty}^{+\infty}+\mathrm{i}\hbar\int_{-\infty}^{+\infty}\Psi\frac{\partial}{\partial x}(x\Psi^*)\,\mathrm{d}x. \qquad [3.71]$$

Partea integrată se anulează, deoarece $|\Psi|\to 0$, când $|x|\to\infty$. Astfel

$$\langle xp_x\rangle=\mathrm{i}\hbar\int_{-\infty}^{+\infty}\Psi x\frac{\partial\Psi^*}{\partial x}\,\mathrm{d}x+\mathrm{i}\hbar\int_{-\infty}^{+\infty}\Psi^*\Psi\,\mathrm{d}x=\langle xp_x\rangle^*+\mathrm{i}\hbar \qquad [3.72]$$

unde prin $\langle xp_x\rangle^*$ s-a notat complex conjugata lui $\langle xp_x\rangle$. Deoarece al doilea termen din dreapta lui [3.72] este nenul, este clar că $\langle xp_x\rangle$ *nu este* o mărime reală şi, prin urmare, operatorul $xp_x\equiv x(-\mathrm{i}\hbar\,\partial/\partial x)$ nu este hermitic. În mod similar, se verifică rapid (problema 3.4) că

$$\langle p_x x\rangle=\langle p_x x\rangle^*-\mathrm{i}\hbar \qquad [3.73]$$

astfel încât $\langle p_x x\rangle$ nu este real, iar operatorul $p_x x\equiv(-\mathrm{i}\hbar\,\partial/\partial x)x$ nu este hermitic. Totuşi, o privire rapidă asupra ecuaţiilor [3.72] şi [3.73] ne arată că

$$\left\langle \frac{xp_x + p_x x}{2} \right\rangle = \left\langle \frac{xp_x + p_x x}{2} \right\rangle^* \qquad [3.74]$$

astfel încât, operatorul $(xp_x + p_x x)/2$, obţinut prin *medierea* tuturor succesiunilor posibile în care apar x şi p_x, este hermitic.

Este important de subliniat faptul că, spre deosebire de mecanica clasică, unde toate mărimile se supun regulilor algebrei elementare, în mecanica cuantică avem de a face cu *operatori* care, în general, *nu comută* unul cu celălalt. Aceasta înseamnă că, dacă A şi B sunt doi operatori, produsul AB nu este necesar egal cu produsul BA. *Comutatorul* a doi operatori A şi B se defineşte ca fiind diferenţa $AB - BA$ şi se notează prin simbolul $[A, B]$

$$[A, B] = AB - BA. \qquad [3.75]$$

Atunci când comutatorul lor se anulează, cei doi operatori A şi B comută: $AB = BA$.

Ca exemplu de operatori care nu comută, să considerăm cei doi operatori x şi $p_x = -i\hbar\,\partial/\partial x$. Pentru orice funcţie de undă $\Psi(\mathbf{r}, t)$, avem

$$[x, p_x]\Psi = (xp_x - p_x x)\Psi = -i\hbar\left[x\frac{\partial\Psi}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x}(x\Psi)\right] = i\hbar\Psi \qquad [3.76]$$

astfel încât putem scrie relaţia $[x, p_x] = i\hbar$. Mai general,

$$[x, p_x] = [y, p_y] = [z, p_z] = i\hbar \qquad [3.77]$$

Ca o consecinţă a necomutativităţii operatorilor, mărimilor clasice echivalente le pot corespunde operatori cuantici diferiţi. De exemplu, celor trei expresii clasice echivalente

$$xp_x,\ p_x x,\ \tfrac{1}{2}(xp_x + p_x x) \qquad [3.78]$$

le corespund cei trei operatori diferiţi

$$x\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right),\ \left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right)x,\ \frac{1}{2}\left[x\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right) + \left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right)x\right] \qquad [3.79]$$

şi am văzut mai sus că numai ultimul este hermitic.

Acum putem oferi un sens mai exact regulii [3.66] care asociază unei mărimi dinamice un operator liniar A. După cum a fost stabilit anterior, trebuie să efectuăm substituţia $\mathbf{p} \to -i\hbar\nabla$ oriunde apare impulsul $\mathbf{p}$. Cu toate acestea, când este necesar, trebuie să înlăturăm ambiguitatea privind succesiunea factorilor x şi p_x (analog pentru y, p_y şi z, p_z). Pentru aceasta, vom cere ca operatorul rezultant A să fie hermitic. În cazul produselor xp_x şi $p_x x$, am văzut că această "hermitizare" poate fi realizată prin considerarea mediei dintre cele două succesiuni posibile ale lui x şi p_x. Acest rezultat poate fi generalizat (problema 3.5) şi, în practică, poate fi utilizată următorul procedeu :

1. Funcţia este ordonată într-o astfel de manieră, încât toţi factorii care îl conţin pe x să apară împreună, analog pentru factorii cu p_x (şi similar pentru y, p_y şi z, p_z).
2. Apoi, se înlocuieşte $x^k p^l{}_x$ prin $(x^k p^l{}_x + p^l{}_x x^k)/2$, ceea ce garantează că operatorul A va fi hermitic. Deşi această procedură nu este complet lipsită de ambiguitate [4], totuşi ea va fi total adecvată în a trata cazurile studiate în această carte.

---

[4] Pentru o discuţie detaliată asupra acestui punct, vezi Bohm (1951), Capitolul 9.

Încheiem acest paragraf cu următoarea remarcă. Deşi am pornit discuţia noastră despre valorile medii oferind aceeaşi importanţă funcţiei de undă $\Psi(\mathbf{r}, t)$ din reprezentarea poziţiei şi funcţiei de undă $\Phi(\mathbf{p}, t)$ din reprezentarea impulsului (a se compara, de exemplu, ecuaţiile [3.41] şi [3.45]), am continuat tratarea noastră utilizând exclusiv funcţia de undă din reprezentarea poziţiei, $\Psi(\mathbf{r}, t)$. Explicaţia constă în faptul că ecuaţia Schrödinger şi interpretarea sa, încă de la începutul acestui capitol au fost prezentate în spaţiul mai familiar al poziţiei. La sfârşitul acestui capitol, vom reface simetria dintre tratările în reprezentarea poziţiei şi în reprezentarea impulsului prin discutarea ecuaţiei Schrödinger, operatorilor şi valorilor medii, în reprezentarea impulsului.

3.4. TRECEREA DE LA MECANICA CUANTICĂ LA MECANICA CLASICĂ. TEOREMA LUI EHRENFEST

În conformitate cu principiul de corespondenţă, ne aşteptăm ca mişcarea pachetului de undă să fie în acord cu cea corespunzătoare particulei clasice, atâta timp cât distanţele şi impulsul implicate în descrierea mişcării particulei sunt atât de mari, încât să poată fi ignorat principiul incertitudinii. Pentru a investiga acest punct, vom demonstra întâi o teoremă datorată lui P. Ehrenfest (1927). Aceasta stabileşte că ecuaţiile fundamentale ale lui Newton din dinamica clasică, scrise sub forma [5]

$$\mathrm{d}\mathbf{r} / \mathrm{d}t = \mathbf{p} / m \qquad [3.80a]$$

şi

$$\mathrm{d}\mathbf{p} / \mathrm{d}t = -\nabla V \qquad [3.80b]$$

în mecanica cuantică, sunt satisfăcute exact de către *valorile medii* ale operatorilor corespunzători, aceste valori medii fiind calculate conform ecuaţiei [3.67], unde $\Psi(\mathbf{r}, t)$ este o soluţie de pătrat integrabil a ecuaţiei Schrödinger [3.19], normată la unitate. Este importantă sublinierea că, în mecanica cuantică, nu există traiectorii bine definite, astfel încât nu pot fi scrise ecuaţii, ca [3.80], care dau valorile lui $\mathrm{d}\mathbf{r}/\mathrm{d}t$ şi $\mathrm{d}\mathbf{p}/\mathrm{d}t$ de-a lungul unui drum clasic. Cu toate acestea, este posibil să se studieze rata de modificare a valorilor medii $\langle \mathbf{r} \rangle$ şi $\langle \mathbf{p} \rangle$.

Să considerăm, mai întâi, valoarea medie a lui x, care este dată de [3.42a]. Rata de modificare a lui $\langle x \rangle$ este

$$\begin{aligned} \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle x \rangle &= \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\int \Psi^*(\mathbf{r}, t)\, x\, \Psi(\mathbf{r}, t)\, \mathrm{d}\mathbf{r} = \\ &= \int \Psi^*(\mathbf{r}, t)\, x \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t}\, \mathrm{d}\mathbf{r} + \int \frac{\partial \Psi^*(\mathbf{r}, t)}{\partial t}\, x\, \Psi(\mathbf{r}, t)\, \mathrm{d}\mathbf{r}. \end{aligned} \qquad [3.81]$$

Această ecuaţie poate fi transformată, folosind ecuaţia Schrödinger [3.21] şi complex conjugata ei [3.36]. Renunţând la argumentele lui Ψ şi Ψ^* pentru simplificarea notaţiei, avem, astfel

---

[5] Observaţi că ecuaţiile [3.80] se reduc, într-adevăr, la familiarele ecuaţii Newton

$$m\frac{\mathrm{d}^2 \mathbf{r}}{\mathrm{d}t^2} = \frac{\mathrm{d}\mathbf{p}}{\mathrm{d}t} = \mathbf{F}$$

unde se presupune că forţa $\mathbf{F}$ derivă dintr-un potenţial, $\mathbf{F} = -\nabla V$.

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle x\rangle = (\mathrm{i}\hbar)^{-1}\left[\int \Psi^* x(H\Psi)\,\mathrm{d}\mathbf{r} - \int (H\Psi)^* x\Psi\,\mathrm{d}\mathbf{r}\right] =$$

$$= (\mathrm{i}\hbar)^{-1}\left[\int \Psi^* x\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi + V\Psi\right)\mathrm{d}\mathbf{r} - \right. \qquad [3.82]$$

$$\left. - \int \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi^* + V\Psi^*\right) x\Psi\,\mathrm{d}\mathbf{r}\right].$$

Termenii conţinând potenţialul V se compensează, astfel că

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle x\rangle = \frac{\mathrm{i}\hbar}{2m}\int [\Psi^* x(\nabla^2\Psi) - (\nabla^2\Psi^*)\,x\Psi]\,\mathrm{d}\mathbf{r}. \qquad [3.83]$$

Să considerăm, acum, contribuţia la integrală a termenului al doilea. Utilizând prima identitate a lui Green [6] şi amintindu-ne că volumul V este întreg spaţiul, obţinem

$$\int (\nabla^2\Psi^*)\,x\Psi\,\mathrm{d}\mathbf{r} = \int_S x\Psi(\nabla\Psi^*)\cdot\mathrm{d}\mathbf{S} - \int (\nabla\Psi^*)\cdot\nabla(x\Psi)\,\mathrm{d}\mathbf{r}. \qquad [3.84]$$

Prima integrală din dreapta S se efectuează pe suprafaţa infinită de frontieră S şi, deci, este egală cu zero, deoarece funcţia de undă Ψ se anulează la distanţe mari. În consecinţă, avem

$$\int (\nabla^2\Psi^*)\,x\Psi\,\mathrm{d}\mathbf{r} = -\int (\nabla\Psi^*)\cdot\nabla(x\Psi)\,\mathrm{d}\mathbf{r}. \qquad [3.85]$$

Utilizând prima identitate a lui Green, avem

$$-\int (\nabla\Psi^*)\cdot\nabla(x\Psi)\,\mathrm{d}\mathbf{r} = -\int_S \Psi^*\nabla(x\Psi)\cdot\mathrm{d}\mathbf{S} + \int \Psi^*\nabla^2(x\Psi)\,\mathrm{d}\mathbf{r} \qquad [3.86]$$

Din nou, integrala de suprafaţă se anulează, astfel încât

$$\int (\nabla^2\Psi^*)\,x\Psi\,\mathrm{d}\mathbf{r} = \int \Psi^*\nabla^2(x\Psi)\,\mathrm{d}\mathbf{r}. \qquad [3.87]$$

Înlocuind acest rezultat în ecuaţia [3.83], găsim pentru $\mathrm{d}\langle x\rangle/\mathrm{d}t$, că

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle x\rangle = \frac{\mathrm{i}\hbar}{2m}\int \Psi^*[x\nabla^2\Psi - \nabla^2(x\Psi)]\,\mathrm{d}\mathbf{r} = -\frac{\mathrm{i}\hbar}{m}\int \Psi^*\frac{\partial\Psi}{\partial x}\mathrm{d}\mathbf{r}. \qquad [3.88]$$

Pe de altă parte, valoarea medie a componentei x a impulsului este dată de [3.56a], astfel încât avem

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle x\rangle = \frac{\langle p_x\rangle}{m} \qquad [3.89]$$

care este corespondentul cuantic pentru componenta x, al ecuaţiei clasice [3.80a].

Să calculăm, acum, rata de modificare a lui $\langle p_x\rangle$. Din [3.56a], avem

---

[6] Prima identitate Green stabileşte că, dacă $u(x, y, z)$ şi $v(x, y, z)$ sunt funcţii scalare de poziţie, cu derivate continue cel puţin până la ordinul doi, atunci,

$$\int_V [u(\nabla^2 v) + (\nabla u)\cdot(\nabla v)]\,\mathrm{d}\mathbf{r} = \int_S u(\nabla v)\,\mathrm{d}\mathbf{S}$$

unde V este volumul delimitat de suprafaţa închisă S. Pentru a obţine [3.84], se ia $u = x\Psi$ şi $v = \Psi^*$.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle p_x\rangle = -\mathrm{i}\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\int \Psi^*\frac{\partial\Psi}{\partial x}\,\mathrm{d}\mathbf{r} =$$

$$= -\mathrm{i}\hbar\left[\int \Psi^*\frac{\partial}{\partial x}\frac{\partial\Psi}{\partial t}\,\mathrm{d}\mathbf{r} + \int \frac{\partial\Psi^*}{\partial t}\frac{\partial\Psi}{\partial x}\,\mathrm{d}\mathbf{r}\right]. \qquad [3.90]$$

Înlocuind pe $\partial\Psi/\partial t$ şi, respectiv, $\partial\Psi^*/\partial t$, conform ecuaţiei Schrödinger [3.21] şi a complex conjugatei sale [3.36], obţinem

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle p_x\rangle = -\int \Psi^*\frac{\partial}{\partial x}\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi + V\Psi\right)\mathrm{d}\mathbf{r} + \int\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi^* + V\Psi^*\right)\frac{\partial\Psi}{\partial x}\,\mathrm{d}\mathbf{r} =$$

$$= \frac{\hbar^2}{2m}\int\left[\Psi^*\left(\nabla^2\frac{\partial\Psi}{\partial x}\right) - (\nabla^2\Psi^*)\frac{\partial\Psi}{\partial x}\right]\mathrm{d}\mathbf{r} - \int\Psi^*\left[\frac{\partial}{\partial x}(V\Psi) - V\frac{\partial\Psi}{\partial x}\right]\mathrm{d}\mathbf{r}. \qquad [3.91]$$

Admiţând că $\partial\Psi/\partial x$, ca şi Ψ, se anulează la distanţe mari, prima integrală din dreapta lui [3.91] este egală cu zero, datorită celei de a doua identităţi a lui Green [7], în care $u = \Psi^*$ şi $v = \partial\Psi/\partial x$. A doua integrală din dreapta lui [3.91] este

$$-\int\Psi^*\left[\frac{\partial}{\partial x}(V\Psi) - V\frac{\partial\Psi}{\partial x}\right]\mathrm{d}\mathbf{r} = -\int\Psi^*\frac{\partial V}{\partial x}\Psi\,\mathrm{d}\mathbf{r} = -\left\langle\frac{\partial V}{\partial x}\right\rangle \qquad [3.92]$$

astfel încât

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle p_x\rangle = -\left\langle\frac{\partial V}{\partial x}\right\rangle \qquad [3.93]$$

care este dublura cuantică pentru componenta x, a ecuaţiei clasice [3.80b]. Ecuaţiile [3.89] şi [3.93], împreună cu cele similare pentru componentele y şi z, constituie formularea matematică a teoremei lui Ehrenfest.

3.5. ECUAŢIA SCHRÖDINGER ATEMPORALĂ. STĂRI STAŢIONARE

Să considerăm acum cazul particular în care energia potenţială V a particulei nu depinde de timp. Atunci, operatorul hamiltonian $H = -(\hbar^2/2m)\nabla^2 + V(\mathbf{r})$ este de asemenea independent de timp, iar ecuaţia Schrödinger temporală [3.19] se simplifică apreciabil. Într-adevăr, vom arăta mai jos că aceasta admite soluţii particulare de forma

$$\Psi(\mathbf{r},t) = \psi(\mathbf{r})f(t) \qquad [3.94]$$

care sunt produse de funcţii dependente separat doar de $\mathbf{r}$ sau de t; vom vedea că soluţia generală a ecuaţiei [3.19] poate fi exprimată ca o sumă de astfel de soluţii "separabile".

Pentru a demonstra că soluţiile particulare ale ecuaţiei Schrödinger [3.19] pot fi scrise sub forma produsului din [3.94] când V nu depinde de t, aplicăm metoda *separării variabilelor*. Substituind [3.94] în [3.19], avem

$$\mathrm{i}\hbar\psi(\mathbf{r})\frac{\mathrm{d}f(t)}{\mathrm{d}t} = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r})\right]f(t) \qquad [3.95]$$

---

[7] A doua identitate Green stabileşte că, dacă $u(x, y, z)$ şi $v(x, y, z)$ sunt funcţii scalare de poziţie, cu derivate continue cel puţin până la ordinul doi, atunci,

$$\int_V [u(\nabla^2 v) - v(\nabla^2 u)]\,\mathrm{d}\mathbf{r} = \int_S [u(\nabla v) - v\nabla u]\,\mathrm{d}S$$

unde V este volumul delimitat de suprafaţa închisă S.

BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITY LIBRARY

Împărţind prin $\Psi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r}) f(t)$ ambii membri ai acestei ecuaţii, găsim că

$$i\hbar \frac{1}{f(t)} \frac{df(t)}{dt} = \frac{1}{\psi(\mathbf{r})} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) \right]. \quad [3.96]$$

Deoarece membrul stâng depinde doar de t, iar cel drept doar de $\mathbf{r}$, ambele părţi trebuie să fie egale cu o constantă. Cum această constantă are dimensiunile unei energii, o vom nota prin E. Prin urmare, obţinem cele două ecuaţii

$$i\hbar \frac{d}{dt} f(t) = E f(t) \quad [3.97]$$

şi

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}) = E \psi(\mathbf{r}) \quad [3.98]$$

Prima ecuaţie poate fi integrată imediat şi obţinem

$$f(t) = C \exp(-i Et / \hbar) \quad [3.99]$$

unde C este o constantă arbitrară. Deoarece soluţia [3.94] are formă de produs, iar ecuaţiile [3.97] şi [3.98] sunt omogene, nu se pierde nimic din generalitate dacă alegem $C = 1$ şi rescriem soluţia particulară [3.94] sub forma

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r}) \exp(-i Et / \hbar) \quad [3.100]$$

Ecuaţia [3.98], care trebuie satisfăcută de funcţia $\psi(\mathbf{r})$, se numeşte *ecuaţia Schrödinger atemporală*. În contrast cu ecuaţia Schrödinger temporală [3.19], care descrie evoluţia în timp a funcţiei de undă $\Psi(\mathbf{r}, t)$, vom vedea în curând că ecuaţia [3.98] este o *ecuaţie cu valori proprii*. Înainte de a trece la analiza lui [3.98] este util să trecem în revistă câteva proprietăţi de bază ale ecuaţiilor cu valori proprii.

Ecuaţiile cu valori proprii sunt ecuaţii de tipul

$$A\psi_n = a_n \psi_n \quad [3.101]$$

unde A este un operator, iar a_n este un număr. O soluţie ψ_n a unei astfel de ecuaţii se numeşte *funcţie proprie* corespunzătoare *valorii proprii* a_n a operatorului A. Observăm că ecuaţia cu valori proprii [3.101] stabileşte că operatorul A, acţionând asupra anumitor funcţii ψ_n (funcţiile proprii) va reface aceste funcţii multiplicate cu constantele a_n (valorile proprii). Pentru ca această problemă cu valori proprii să fie bine definită, trebuie să fie specificate condiţiile de regularitate şi condiţiile de frontieră pe care trebuie să le satisfacă funcţiile ψ_n. Dacă mai mult decât o singură funcţie proprie liniar independentă corespunde aceleiaşi valori proprii a_n, se zice că această valoare proprie este *degenerată*; *gradul de degenerare* se defineşte ca fiind numărul de funcţii proprii liniar independente care corespund acelei valori proprii.

Să ne întoarcem acum la ecuaţia Schrödinger atemporală [3.98]. Amintindu-ne că operatorul hamiltonian al particulei este dat de $H = -(\hbar^2/2m)\nabla^2 + V(\mathbf{r})$, putem scrie această ecuaţie sub forma unei ecuaţii cu valori proprii

$$H\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad [3.102]$$

unde, se înţelege că funcţia proprie $\psi(\mathbf{r})$ corespunde valorii proprii E. Când dorim să subliniem acest lucru, vom adăuga funcţiei proprii $\psi(\mathbf{r})$ un indice E, adică vom scrie $\psi_E(\mathbf{r}) \equiv \psi(\mathbf{r})$. Să remarcăm că deoarece H este presupus independent de timp, o soluţie "separabilă" [3.100] a ecuaţiei Schrödinger [3.19] este tot o funcţie proprie a lui H, corespunzătoare valorii proprii E şi, deci, satisface ecuaţia

BUCHAREST WESTUNIVERSITY LIBRARY

$$H\Psi = E\Psi \qquad [3.103]$$

Această ultimă concluzie poate fi obţinută şi prin acţiunea operatorului energie totală $E_{op} = i\hbar\,\partial/\partial t$ asupra funcţiei de undă [3.100]. În acest caz obţinem

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi = E\Psi \qquad [3.104]$$

care ne arată că funcţia de undă"separabilă" [3.100] este o funcţie proprie a operatorului energie $i\hbar\,\partial/\partial t$, pentru valoarea proprie E. Folosind [3.104], precum şi faptul că [3.100] este o soluţie a lui [3.21], în cazul în care H este independent de timp, regăsim, după cum era de aşteptat, rezultatul [3.103].

Discuţia de mai sus sugerează imperativ că funcţia de undă [3.100] corespunde unei stări în care energia totală are valoarea (numerică) exactă E. Pentru a arăta că aşa stau lucrurile, să notăm mai întâi că E este *real*. Într-adevăr, densitatea de probabilitate a poziţiei este dată de

$$P(\mathbf{r},t) = \Psi^*(\mathbf{r},t)\,\Psi(\mathbf{r},t) = \psi^*(\mathbf{r})\,\psi(\mathbf{r})\,e^{-i(E-E^*)t/\hbar} \qquad [3.105]$$

Admiţând că Ψ este de pătrat integrabil, din conservarea probabilităţii exprimată prin ecuaţia [3.29], avem

$$(E - E^*)\int \Psi^*(\mathbf{r},t)\,\Psi(\mathbf{r},t)\,d\mathbf{r} = 0 \qquad [3.106]$$

unde integrarea se efectuează pe întregul spaţiu. De aici $E = E^*$, adică E este real. Am văzut în secţiunea 3.2 că ecuaţia de conservare a probabilităţii [3.29] implică faptul că operatorul hamiltonian H este hermitic. Prin urmare, putem afirma că valorile proprii E ale ecuaţiei Schrödinger atemporale [3.102] sunt reale, întrucât hamiltonianul H este hermitic. Mai general, vom vedea în Cap.5 că valorile proprii ale *oricărui* operator hermitic sunt întotdeauna reale.

Să calculăm, acum, valoarea medie a energiei totale într-o stare descrisă de funcţia de undă [3.100]. Folosind [3.65], [3.21] şi [3.103], avem

$$\langle E\rangle = \int \Psi^*(\mathbf{r},t)\left(i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\right)\Psi(\mathbf{r},t)\,d\mathbf{r} = \int \Psi^*(\mathbf{r},t)\,H\,\Psi(\mathbf{r},t)\,d\mathbf{r} = E \qquad [3.107]$$

unde am presupus că funcţia de undă [3.100] este normată la unitate. Din [3.64] şi [3.65], relaţia de mai sus se mai scrie ca

$$E = \langle H\rangle = \langle T\rangle + \langle V\rangle . \qquad [3.108]$$

Astfel, numărul E reprezintă valoarea medie a energiei totale în starea [3.100]. Mai general, observăm că pentru o stare [3.100] normată la unitate, avem

$$\langle E^n\rangle = \int \Psi^*(\mathbf{r},t)\,H^n\,\Psi(\mathbf{r},t)\,d\mathbf{r} = E^n . \qquad [3.109]$$

Prin urmare, dacă $f(E)$ este o funcţie de energie care poate fi dezvoltată într-o serie de puteri ale lui E, absolut convergentă,

$$f(E) = \sum_n a_n E^n \qquad [3.110]$$

valoarea sa medie într-o stare (normată) [3.100] este dată de

$$\langle f(E)\rangle = \sum_n a_n\langle E^n\rangle = \sum_n a_n E^n = f(E) \qquad [3.111]$$

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

deci, funcţia de undă [3.100] descrie o stare în care energia totală are o valoare numerică determinată, E. Cu alte cuvinte, o măsurătoare a energiei efectuată asupra oricărui membru dintr-un ansamblu de sisteme identic pregătite şi descris de funcţia de undă [3.100], va da aceeaşi valoare numerică, E. Din acest motiv, valorile proprii E care apar în ecuaţia Schrödinger atemporală [3.102] se numesc *valori proprii ale energiei*, funcţiile proprii corespunzătoare $\psi_E(\mathbf{r}) \equiv \psi(\mathbf{r})$ ale operatorului hamiltonian H, fiind *funcţiile proprii ale energiei*. Deoarece $\psi(\mathbf{r})$ şi starea "separabilă" [3.100] diferă doar printr-un factor de fază dependent de timp, $\exp(-iEt/\hbar)$, factorul spaţial $\psi(\mathbf{r})$ se numeşte *funcţia de undă atemporală*.

Stări staţionare

Stările [3.100], care corespund unei valori exacte a energiei totale E, au proprietăţi interesante. Mai întâi de toate, din [3.105] observăm că densitatea de probabilitate a poziţiei, corespunzătoare acestor stări, este dată de

$$P(\mathbf{r}) = \psi^*(\mathbf{r})\,\psi(\mathbf{r}) = \left|\psi(\mathbf{r})\right|^2 \qquad [3.112]$$

şi, deci, este constantă în timp. Din acest motiv, stările [3.100] se numesc *stări staţionare*. Din [3.34] şi [3.100], observăm, de asemenea, că densitatea curentului de probabilitate, corespunzător stărilor staţionare, se citeşte

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}) = \frac{\hbar}{2mi}\left\{\psi^*(\mathbf{r})\left[\nabla\psi(\mathbf{r})\right] - \left[\nabla\psi^*(\mathbf{r})\right]\psi(\mathbf{r})\right\} \qquad [3.113]$$

şi este, de asemenea, constantă în timp. Mai mult decât atât, ecuaţia de continuitate [3.39] se reduce la

$$\nabla \cdot \mathbf{j}(\mathbf{r}) = 0 \qquad [3.114]$$

Un exemplu de stare staţionară îl constituie unda plană [3.9], care poate fi scrisă sub forma "separabilă" [3.100], cu $\psi(\mathbf{r}) = A\exp(i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar)$. Aceasta este o stare staţionară care descrie o particulă liberă cu impuls bine definit şi cu o energie definită, $E = \mathbf{p}^2/2m$.

Este important să notăm că, pentru stările staţionare [3.100], valoarea medie a oricărui operator A este independentă de timpul t, cu condiţia ca însuşi A să nu depindă explicit de t. Într-adevăr, pentru un astfel de operator, din [3.68] şi [3.100], avem

$$\langle A\rangle = \frac{\int \Psi^*(\mathbf{r},t)\,A(\mathbf{r},-i\hbar\nabla)\,\Psi(\mathbf{r},t)\,d\mathbf{r}}{\int \Psi^*(\mathbf{r},t)\,\Psi(\mathbf{r},t)\,d\mathbf{r}} = \frac{\int \psi^*(\mathbf{r})\,A(\mathbf{r},-i\hbar\nabla)\,\psi(\mathbf{r})\,d\mathbf{r}}{\int \psi^*(\mathbf{r})\,\psi(\mathbf{r})\,d\mathbf{r}} \qquad [3.115]$$

şi observăm că $\langle A\rangle$ este independent de timp. În particular, deoarece operatorii independenţi de timp, $\mathbf{r}$ şi $-i\hbar\nabla$, sunt asociaţi variabilelor dinamice fundamentale, respectiv $\mathbf{r}$ şi $\mathbf{p}$, valorile medii ale $\mathbf{r}$ şi $\mathbf{p}_{op} = -i\hbar\nabla$ pentru stări staţionare sunt independente de timp.

Din ecuaţia atemporală Schrödinger [3.102] transpare faptul că dacă ψ este o soluţie a acelei ecuaţii, care corespunde valorii proprii E, atunci toţi multiplii lui ψ sunt, de asemenea, soluţii ale lui [3.102] corespunzând acelei valori proprii. Deoarece funcţiile de undă care diferă printr-un factor multiplicativ constant descriu aceeaşi stare fizică, nu vom considera cele două soluţii ale lui [3.102] ca fiind distincte, dacă ele diferă doar printr-un factor constant. Să observăm că, deoarece pentru o stare staţionară [3.100], $\Psi^*(\mathbf{r},t)\Psi(\mathbf{r},t) = \psi^*(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r})$, şi dacă această stare este normată la unitate, atunci, rezultă că

$$\int \psi^*(\mathbf{r})\,\psi(\mathbf{r})\,d\mathbf{r} = 1 \qquad [3.116]$$

astfel încât, funcţiile proprii ale energiei $\psi(\mathbf{r})$ sunt, de asemenea, şi ele normate la unitate. Este clar că, în acest caz, două soluţii ale lui [3.102], care sunt una multiplul celeilalte, pot diferi între ele doar printr-un "factor de fază" constant de modul unu, având forma $\exp(i\alpha)$, unde α este o constantă reală.

3.6. CUANTIFICAREA ENERGIEI

Am văzut mai sus că ecuaţia Schrödinger atemporală [3.102] este o *ecuaţie cu valori proprii*. Vom arăta, acum, că soluţiile *fizic acceptabile* ale acestei ecuaţii există numai pentru anumite valori ale energiei totale E.

Pentru a vedea cum stau lucrurile, să considerăm cazul simplu al unei particule care se mişcă într-o singură dimensiune, într-un potenţial $V(x)$. În acest caz, stările staţionare [3.100] se scriu

$$\Psi(x,t) = \psi(x)\exp(-\mathrm{i}\,Et/\hbar) \qquad [3.117]$$

iar funcţiile proprii ale energiei $\psi(x)$ sunt soluţii ale ecuaţiei Schrödinger atemporale

$$H\psi(x) \equiv -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2\psi(x)}{\mathrm{d}x^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x) \qquad [3.118]$$

pe care o vom rescrie, mai convenabil, ca

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi(x)}{\mathrm{d}x^2} = \frac{2m}{\hbar^2}[V(x) - E]\psi(x). \qquad [3.119]$$

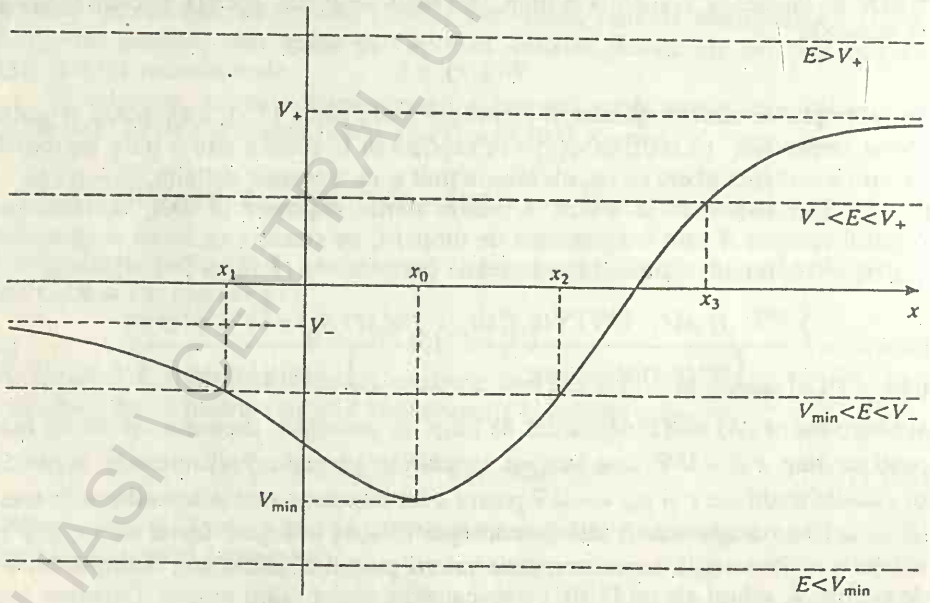


Fig.3.1 Graficul potenţialului unidimensional, considerat în text, $V(x)$. Pentru $x \to -\infty$, potenţialul $V(x)$ tinde către V_-, iar pentru $x \to +\infty$, acesta tinde către V_+. La $x = x_0$, acesta atinge valoarea minimă, V_{min}. Sunt prezentate, de asemenea, patru valori ale energiei totale E (reprezentate prin linii orizontale) corespunzătoare celor patru cazuri care pot apare. Punctele x_1 şi x_2 sunt puncte clasice de întoarcere, corespunzătoare cazului $V_{min} < E < V_-$, iar x_3 este punctul clasic de întoarcere corespunzător cazului $V_- < E < V_+$.

BCU IASI | CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Deoarece aceasta este o ecuaţie diferenţială liniară de ordinul doi, ea are întotdeauna două soluţii liniar independente, pentru *orice E*. Cu condiţia ca $V(x)$ să fie finit oriunde, din [3.119] observăm că şi derivata de ordinul doi $d^2\psi(x)/dx^2$ este finită, astfel încât $d\psi(x)/dx$ şi, deci, $\psi(x)$ sunt *continue* pentru orice x, în concordanţă cu proprietăţile generale de continuitate ale funcţiei de undă, remarcate la sfârşitul secţiunii 3.1. Mai mult, pentru a păstra interpretarea statistică a funcţiei de undă, discutată în Cap. 2 şi în secţiunea 3.2, vom impune condiţia *fizică* ca o soluţie $\psi(x)$ a ecuaţiei [3.119] să fie *finită* şi univalentă în orice punct. Funcţiile proprii $\psi(x)$ pe care le căutăm sunt, deci, soluţii ale ecuaţiei [3.119], astfel încât fiecare soluţie este finită, continuă şi are derivata continuă pe întreg intervalul $(-\infty, +\infty)$. Este important de subliniat că deoarece atât E, cât şi $V(x)$ sunt *reale*, dacă $\psi(x)$ este o funcţie proprie a ecuaţiei [3.119], atunci şi complex conjugata sa $\psi^*(x)$ este. În consecinţă, partea reală $[\psi(x) + \psi^*(x)]/2$ şi partea imaginară $[\psi(x) - \psi^*(x)]/2i$ a unei funcţii proprii $\psi(x)$ sunt, de asemenea, soluţii ale ecuaţiei [3.119]. Deoarece ambele funcţii, $[\psi(x) + \psi^*(x)]/2$ şi $[\psi(x) - \psi^*(x)]/2i$, sunt funcţii *reale*, pentru a construi toate funcţiile proprii corespunzătoare unei valori proprii date, trebuie să cunoaştem doar funcţiile proprii reale ale ecuaţiei [3.119]. În partea rămasă din această secţiune, vom ţine cont de acest lucru, ceea ce va permite să ne restrângem atenţia doar asupra soluţiilor reale ale lui [3.119], fără a pierde nimic din gradul de generalitate. În particular, aceasta ne va permite să reprezentăm grafic în mod obişnuit soluţiile reale $\psi(x)$ în loc de a reprezenta, de exemplu, părţile reală şi imaginară ale soluţiei complexe $\psi(x)$.

Ca exemplu, să studiem cazul unui potenţial $V(x)$ de forma prezentată în Fig. 3.1. Acest potenţial este egal cu valoarea V_-, pentru $x \to -\infty$. Pe măsură ce x creşte, $V(x)$ descreşte şi, pentru $x = x_0$, atinge o valoare minimă $V_{min} = V(x_0)$. Pentru valori ale lui x mai mari decât x_0, potenţialul $V(x)$ creşte până ce devine egal cu valoarea V_+, când $x \to \infty$. În funcţie de valoarea energiei E, se pot distinge patru cazuri (v. fig.3.1.).

Cazul 1. $E < V_{min}$

În acest caz, mărimea $V(x) - E$ este totdeauna pozitivă, aşa încât, din [3.119] este clar că a doua derivată a funcţiei de undă, $d^2\psi(x)/dx^2$, are mereu acelaşi semn cu $\psi(x)$.

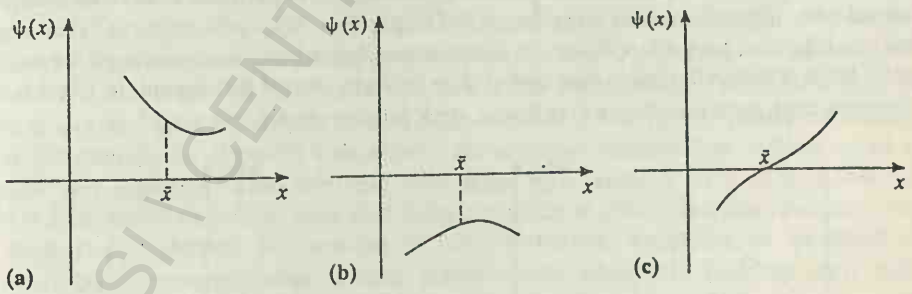


Fig.3.2 Comportarea locală a unei soluţii reale $\psi(x)$ a ecuaţiei [3.119] în apropierea punctului $x = \bar{x}$, pentru $E < V_{min}$, în cele trei cazuri: a) $\psi(\bar{x}) > 0$; b) $\psi(\bar{x}) < 0$; c) $\psi(\bar{x}) = 0$.

Acum, comportarea unei funcţii $\psi(x)$ în apropierea unui punct $x = \bar{x}$, în care $\psi(x)$ şi $d^2\psi(x)/dx^2$ au acelaşi semn este uşor de prezis şi este ilustrată în fig.3.2. Dacă $\psi(\bar{x}) > 0$, atunci $\psi(x)$ va fi concavă în sus, în vecinătatea lui $x = \bar{x}$ (v. fig.3.2.a); dacă $\psi(\bar{x}) < 0$, atunci $\psi(x)$ va fi concavă în jos, în această vecinătate (v. fig.3.2.b); dacă $\psi(\bar{x}) = 0$, atunci

$\psi(x)$ se va îndepărta de axa x în ambele vecinătăţi ale punctului $x = \bar{x}$ (v. fig.3.2.c). Deoarece, pentru *toate* valorile lui x, avem $V(x) - E > 0$, este clar că nu se poate găsi o soluţie $\psi(x)$ a lui [3.119] care să rămână finită oriunde. Într-adevăr, $|\psi(x)|$ creşte nelimitat fie (a) pentru $x \to +\infty$ şi $x \to -\infty$, sau (b) pentru $x \to +\infty$ *sau* $x \to -\infty$. Cel mai bun lucru pe care îl putem face este acela de a selecta, dintre cele două soluţii liniar independente ale lui [3.119], o funcţie $\psi(x)$ care tinde asimptotic către axa x fie în partea stângă (v.fig. 3.3a), fie în partea dreaptă (v. fig.3.3b), dar care obligatoriu va "exploda" în cealaltă parte.

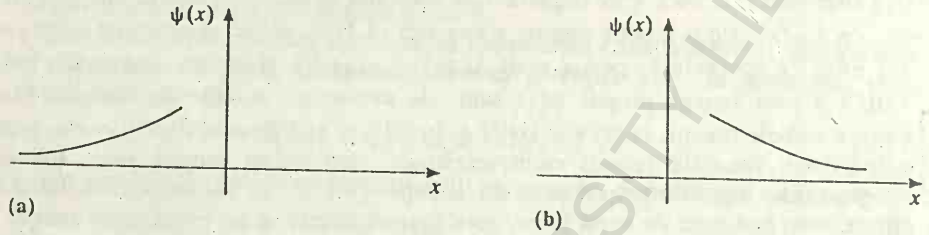


Fig.3.3 Graficul soluţiei $\psi(x)$ tinzând asimptotic către axa x. *a)* în partea stângă şi *b)* în partea dreaptă, pentru cazul $E < V_{min}$. S-a presupus, în ambele cazuri, că $\psi(x) > 0$.

Tragem concluzia deci, că dacă $E < V(x)$, pentru orice x, atunci *nu există soluţie fizic acceptabilă* a ecuaţiei [3.119]. Mai remarcăm, de asemenea, că deoarece energia cinetică $E - V(x)$ este negativă peste tot, în acest caz nu este cu putinţă nici o mişcare clasică.

Cazul 2. $V_{min} < E < V_-$

Referindu-ne la fig.3.1, observăm că $E - V(x)$ se anulează pentru cele două puncte $x = x_1$ şi $x = x_2$. Punctele pentru care $E = V(x)$ sunt numite *puncte de întoarcere* clasice, deoarece ele constituie limitele de mişcare ale unei particule clasice de energie E. Într-adevăr, regiunile pentru care energia cinetică $E - V(x)$ este negativă, sunt regiuni inaccesibile unei particule clasice. La un punct de întoarcere, energia cinetică este zero, astfel încât o particulă clasică s-ar opri şi şi-ar schimba sensul de mişcare. În cazul nostru, mişcarea unei particule clasice s-ar limita, deci, la intervalul $x_1 \le x \le x_2$.

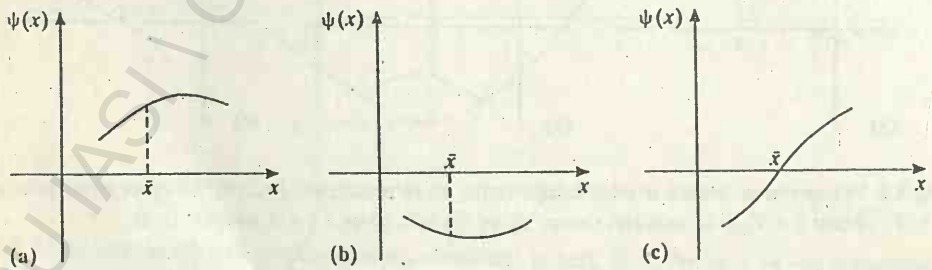


Fig. 3.4. Comportarea locală a unei soluţii reale $\psi(x)$ a ecuaţiei [3.119], în apropierea unui punct $x = \bar{x}$, aparţinând regiunii interioare unde $E - V(x) > 0$, pentru cele trei cazuri: a) $\psi(\bar{x}) > 0$; b) $\psi(\bar{x}) < 0$; c) $\psi(\bar{x}) = 0$.

Acum vom arăta că, din perspectiva mecanicii cuantice soluţiile fizic admisibile nu pot exista decât pentru anumite valori *discrete* ale energiei E. Pentru a vedea aceasta, să examinăm comportarea soluţiilor $\psi(x)$ ale lui [3.119] în "interiorul" regiunii $x_1 < x < x_2$, precum şi în cele două regiuni "exterioare" $x < x_1$ şi $x > x_2$. În regiunea interioară, unde $E - V(x) > 0$, $d^2\psi(x)/dx^2$ este de semn opus lui $\psi(x)$. Ca rezultat, dacă $\bar{x}$ este un punct aparţinând acestei regiuni şi dacă $\psi(\bar{x}) > 0$, atunci $\psi(x)$ va fi concavă în jos, în vecinătatea lui $x = \bar{x}$ (v. fig.3.4.a); dacă $\psi(\bar{x}) < 0$, atunci $\psi(x)$ va fi concavă în sus, în această vecinătate (v. fig.3.4.b); dacă $\psi(\bar{x}) = 0$, atunci $\psi(x)$ va avea concavitatea înspre axa x de ambele părţi ale lui $\bar{x}$ (v. fig.3.4.c). Astfel, când $x_1 < x < x_2$, $\psi(x)$ este mereu concavă către axa x şi prin urmare, prezintă o comportare *oscilatorie*. Este important de observat că, în regiunea interioară $\psi(x)$ poate avea câteva zerouri. Soluţia generală a lui [3.119] în regiunea interioară este o combinaţie liniară de două soluţii liniar independente, ambele fiind oscilatorii.

În regiunea exterioară $x < x_1$, derivata a doua $d^2\psi(x)/dx^2$ are acelaşi semn cu $\psi(x)$ şi, prin urmare, pot fi găsite două soluţii liniar independente ale lui [3.119]: una care tinde către zero, pentru $x \to -\infty$, cealaltă fiind astfel încât $|\psi(x)|$ creşte nelimitat, pentru $x \to -\infty$. Soluţia generală a lui [3.119] în regiunea exterioară $x < x_1$ este o combinaţie liniară a acestor două soluţii particulare. Analog, în regiunea exterioară $x > x_2$, pot fi obţinute două soluţii liniar independente ale lui [3.119]: una care tinde către zero, pentru $x \to +\infty$ şi cealaltă fiind astfel încât $|\psi(x)|$ "explodează", când $x \to +\infty$. Din nou, în regiunea $x > x_2$ soluţia generală a lui [3.119] este o combinaţie liniară a acestor două soluţii particulare.

Acum, singura soluţie fizic admisibilă în regiunea exterioară $x < x_1$ este cea care tinde la zero, când $x \to -\infty$, iar această soluţie este *unică*, cu excepţia unei constante multiplicative nerelevante. Continuitatea lui $\psi(x)$ şi $d\psi(x)/dx$ la $x = x_1$ furnizează două condiţii [8], care determină o combinaţie liniară unică a celor două soluţii oscilatorii independente în regiunea interioară $x_1 < x < x_2$. Analog, continuitatea lui $\psi(x)$ şi $d\psi(x)/dx$ la $x = x_2$ furnizează două condiţii care determină o combinaţie liniară *unică* a celor două soluţii independente (una care tinde la zero şi cealaltă care explodează, pentru $x \to \infty$) în regiunea exterioară $x > x_2$. Astfel, în general, pentru o valoare dată a lui E, ca de exemplu $V_{min} < E < V_-$, unica soluţie $\psi(x)$ a lui [3.119] care tinde către zero pentru $x \to -\infty$ va conţine în regiunea $x > x_2$ o componentă astfel încât $|\psi(x)|$ creşte nelimitat când $x \to +\infty$ (v. fig.3.5.a şi 3.5.b); aceasta este, deci, fizic inadmisibilă. Totuşi, deoarece valoarea $d^2\psi(x)/dx^2$ şi, deci, curbura soluţiei $\psi(x)$, depinde de energia E, pot exista anumite valori discrete ale lui E pentru care soluţia din regiunea interioară se îmbină neted cu soluţiile din regiunile exterioare care tind către zero, când $x \to -\infty$ şi $x \to +\infty$ (v.fig.3.5.c). Astfel de soluţii, care sunt finite, continue şi având derivata continuă peste tot, sunt *funcţii proprii* ale ecuaţiei [3.119]. Deoarece densitatea de probabilitate $P(x) = |\psi(x)|^2$ corespunzătoare acestor soluţii fizice admisibile tinde la zero, când $|x| \to \infty$, despre aceste funcţii proprii se zice că reprezintă *stări legate*, iar energiile *discrete* corespunzătoare se numesc *energii de stări legate*. Am obţinut deci, un rezultat fundamental: *cuantificarea energiilor stărilor legate* şi observăm că determinarea energiilor cuantificate apare în mecanica ondulatorie a lui Schrödinger ca o problemă de

[8] Condiţiile ca $\psi(x)$ şi $d\psi(x)/dx$ să fie continue într-un punct dat se referă, de cele mai multe ori, la condiţiile de îmbinare netedă în acel punct.

valori proprii. Numărul nivelelor energetice discrete depinde de natura potenţialului $V(x)$; acesta poate fi finit sau infinit.

Este important să remarcăm că, în contrast cu mecanica clasică, unde, în cazul $V_{min} < E < V_-$, mişcarea este limitată strict la regiunea interioară (între punctele de întoarcere) în mecanica cuantică, funcţia de undă a stării legate $\psi(x)$ se extinde dincolo de regiunea interioară şi se anulează numai la limitele $x \to \pm \infty$. Astfel, deşi densitatea de probabilitate a poziţiei $P(x) = |\psi(x)|^2$ descreşte cu cât înaintăm mai adânc în regiunile clasic interzise, ea rămâne totuşi nenulă pe distanţe finite şi devine egală cu zero doar la limitele $x \to \pm \infty$.

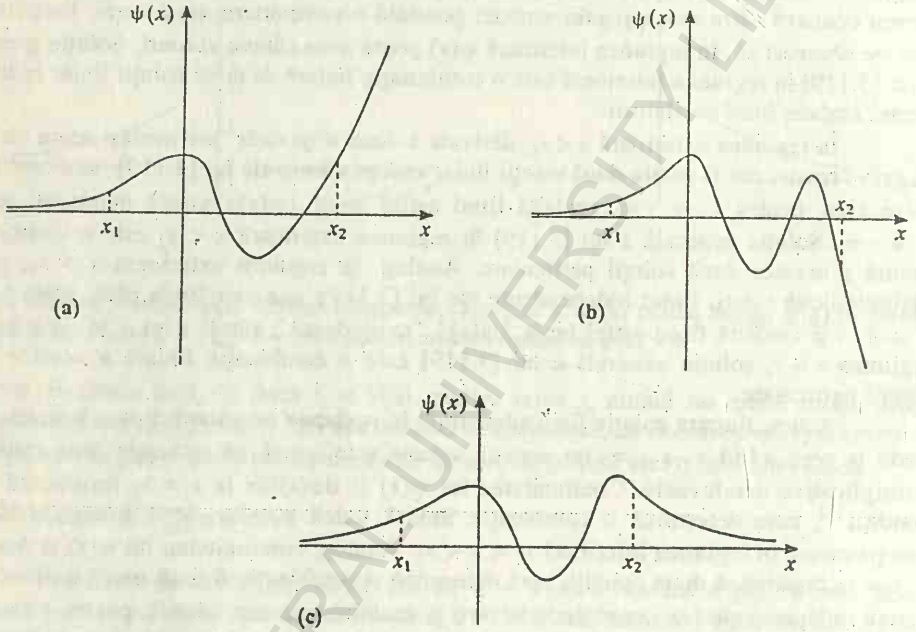


Fig.3.5 Diagramele a), b) şi c) prezintă comportarea soluţiei ecuaţiei [3.119] la energii sub, deasupra şi, respectiv, egale cu energia stării legate. Toate cele trei soluţii descresc către zero, când $x \to -\infty$. Se observă că în cazul a) şi b), soluţiile diverg, când $x \to +\infty$, în timp ce în cazul c) soluţia tinde asimptotic către zero, când $x \to +\infty$.

Din discuţia de mai sus, rezultă clar că, până la o constantă multiplicativă, funcţia de undă fizic admisibilă corespunzătoare unei valori permise a energiei este *unică*, astfel încât *într-o singură dimensiune, valorile proprii ale energiei unei stări legate (discrete) sunt nedegenerate*. (În cazul mai multor dimensiuni, acestea pot fi degenerate). Această proprietate poate fi, de asemenea, demonstrată după cum urmează. Să presupunem, pentru moment, că este adevărat contrariul şi fie $\psi_1(x)$ şi $\psi_2(x)$ două funcţii proprii liniar independente ale ecuaţiei [3.119] corespunzătoare aceleiaşi valori proprii a energiei E. Deoarece ambele funcţii $\psi_1(x)$ şi $\psi_2(x)$ satisfac ecuaţia [3.119], avem

$$\frac{\psi_1''}{\psi_1} = \frac{\psi_2''}{\psi_2} = \frac{2m}{\hbar^2}(V - E) \qquad [3.120]$$

unde am utilizat notaţia $\psi''_1 \equiv d^2\psi_1/dx^2$ şi $\psi''_2 \equiv d^2\psi_2/dx^2$. Folosind [3.120], observăm că

$$\psi_1\psi_2'' - \psi_2\psi_1'' = (\psi_1\psi_2')' - (\psi_2\psi_1')' = 0 \qquad [3.121]$$

unde accentul "prim" denotă o derivare în raport cu x. Integrând această relaţie, găsim că

$$\psi_1\psi_2' - \psi_2\psi_1' = const. \qquad [3.122]$$

Recunoaştem în partea stângă a acestei ecuaţii *wronskianul* [9] celor două soluţii ψ_1 şi ψ_2. Deoarece avem de-a face cu stări legate, atât ψ_1, cât şi ψ_2 se anulează la infinit, astfel încât constanta [3.122] trebuie să fie egală cu zero. De aceea, wronskianul funcţiilor de undă ψ_1 şi ψ_2 se anulează pe tot intervalul $(-\infty, +\infty)$ şi

$$\psi_1' / \psi_1 = \psi_2' / \psi_2 . \qquad [3.123]$$

Integrând încă o dată această ecuaţie, găsim că $\psi_1 = c\psi_2$, unde c este o constantă; acest rezultat este în contradicţie cu presupusa liniar independenţă a celor două funcţii proprii.

Cazul 3. $V_- < E < V_+$

Privind din nou fig.3.1, să observăm că în acest interval energetic există doar un singur punct de întoarcere clasic, în $x = x_3$, mişcarea nefiind clasic permisă în regiunea $x > x_3$, pentru care energia cinetică $E - V(x)$ este negativă. Astfel, o particulă clasică mişcându-se către dreapta se va reflecta în acest punct de întoarcere. Să mai notăm că din punct de vedere clasic, particula este *legată*, deoarece ea se poate mişca într-o regiune infinită a axei x.

Din punct de vedere cuantic, observăm că pentru $x < x_3$ există două soluţii liniar independente ale lui [3.119] ambele fiind oscilatorii, în timp ce pentru $x > x_3$ se pot găsi două soluţii liniar independente, una care tinde către zero, când $x \to +\infty$ şi alta care este nemărginită când $x \to +\infty$. Singura soluţie fizic admisibilă în regiunea $x > x_3$ este cea care tinde la zero când $x \to +\infty$, iar această soluţie este *unică* (până la o constantă multiplicativă). Continuitatea lui $\psi(x)$ şi $d\psi(x)/dx$ în $x = x_3$ implică două condiţii care determină o combinaţie liniară *unică* a celor două soluţii independente oscilatorii în regiunea $x < x_3$. O funcţie proprie tipică, obţinută în acest fel, este ilustrată în fig.3.6.*a*. Este important de remarcat că această "îmbinare netedă" în $x = x_3$ poate fi făcută pentru

---

[9] *Wronskianul* (determinant) a două funcţii $f(x)$ şi $g(x)$ se defineşte ca

$$W[f, g] = \begin{vmatrix} f & g \\ f' & g' \end{vmatrix} = fg' - gf' .$$

Dacă $W[f, g] = 0$ în punctul x_0 de pe axa x, atunci $f'/f = g'/g$ în acest punct, astfel încât cele două funcţiii f şi g au aceeaşi derivată logaritmică în punctul x_0. Dacă $W[f, g]$ se anulează pe tot intervalul $(-\infty, +\infty)$, atunci funcţiile f şi g sunt multipli reciproci. Să presupunem că $f(x)$ şi $g(x)$ sunt, respectiv, soluţii ale ecuaţiilor

$$f'' + F(x)f = 0 \qquad [1]$$

$$g'' + G(x)g = 0 \qquad [2]$$

într-un interval (a, b) în care funcţiile $F(x)$ şi $G(x)$ sunt continue. Înmulţind [1] cu g, [2] cu f şi scăzând termen cu termen, obţinem

$$fg'' - gf'' = (F - G)fg . \qquad [3]$$

Membrul stâng al acestei ecuaţii este chiar derivata wronskianului $W[f, g]$. Prin integrare pe intervalul (a, b) găsim că variaţia totală a wronskianului pe intervalul (a, b) este dată de

$$W[f, g]_a^b = \int_a^b [F(x) - G(x)] f(x)\, g(x)\, dx . \qquad [4]$$

Această proprietate este cunoscută ca *teorema wronskianului*. Ca o consecinţă a acestei teoreme, observăm că dacă ψ_1 şi ψ_2 sunt două soluţii ale ecuaţiei Schrödinger [3.119], corespunzătoare *aceleiaşi* valori proprii a energiei E, wronskianul lor este independent de x, deci constant

$$W[\psi_1, \psi_2] = const. \qquad [5]$$

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

fiecare energie E din intervalul $V_- < E < V_+$. Prin urmare, tragem concluzia că în acest interval energetic energiile permise formează un *continuum* şi sunt *nedegenerate*.

Să observăm, de asemenea, că în cazul de faţă soluţiile fizic acceptate ale lui [3.119] tind către zero, când $x \to +\infty$, dar sunt nenule şi finite pentru $x \to -\infty$, astfel încât particula poate fi găsită "la infinit". Funcţiile de undă care sunt nenule şi finite la infinit corespund stărilor *nelegate* (sau de *împrăştiere*). Astfel de funcţii de undă nu sunt de pătrat integrabil şi, de aceea, nu pot fi normate impunând condiţia [3.28]. În secţiunea următoare, vom reveni la acest punct.

Cazul 4. $E > V_+$

În acest caz, energia cinetică $E - V(x)$ este pozitivă peste tot. Clasic vorbind, particula este *nelegată* şi există două stări independente de mişcare, una în care particula se mişcă de la stânga către dreapta şi cealaltă în care aceasta se mişcă de la dreapta către stânga. Deoarece $d^2\psi(x)/dx^2$ are semn opus lui $\psi(x)$, pentru orice x, în această regiune energetică, pentru fiecare energie există *două* soluţii liniar independente *oscilatorii* ale ecuaţiei [3.119] care sunt fizic admisibile. Astfel, când $E > V_+$, valorile proprii ale energiei, pentru [3.119], formează un spectru continuu şi sunt dublu degenerate. Funcţiile proprii corespunzătoare, $\psi(x)$, sunt nenule şi finite, când $x \to +\infty$ şi $x \to -\infty$; ele descriu stări *nelegate* (de *împrăştiere*). O funcţie proprie caracteristică acestui tip este prezentată în fig.3.6.b.

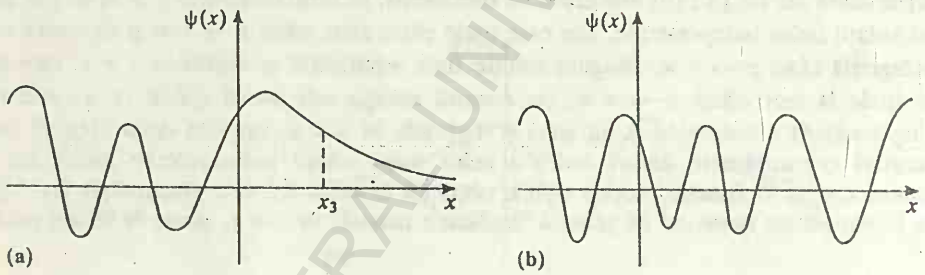


Fig.3.6 Funcţii proprii tipice ale ecuaţiei lui Schrödinger [3.119]; *a*) pentru cazul $V_- < E < V_+$ şi *b*) pentru cazul $E > V_+$.

Rezumând, observăm că funcţiile proprii ale ecuaţiei Schrödinger atemporale [3.119] (care sunt soluţii fizic admisibile) corespund unor stări *legate* sau *nelegate* (de *împrăştiere*), după cum ele se anulează sau sunt numai finite la infinit. Valorile energiei totale E, pentru care ecuaţia Schrödinger atemporală are soluţii fizic admisibile, formează *spectrul energetic*. Pentru o particulă mişcându-se într-un potenţial mărginit $V(x)$, acest spectru energetic poate conţine un set de nivele energetice *discrete* care corespund la *stări legate*; în plus, acesta conţine un domeniu *continuu* de energii, care se întinde până la $E = \infty$, ceea ce corespunde la *stări nelegate* (v. fig.3.7). Energiile stărilor legate trebuie să aparţină unei regiuni în care energia totală E este astfel, încât mişcarea clasică ar fi limitată. Mai mult decât atât, energiile stărilor legate sunt *cuantificate*, deoarece este permis numai un set discret al acestora. După cum am văzut deja în paragraful 1.4, cel mai jos nivel energetic discret se numeşte *energia stării fundamentale* a sistemului, iar toate celelalte nivele energetice mai înalte corespund unor stări *excitate*. Energiile stărilor nelegate sunt astfel încât particula ar fi clasic nelegată; deoarece aceste energii formează un spectru continuu, pentru stările nelegate nu există o cuantificare a energiei.

Concluzii similare pot fi trase şi pentru cazul unei particule de masă m mişcându-se în trei dimensiuni, într-un potenţial $V(\mathbf{r})$. Pentru a fi fizic acceptabilă, o soluţie $\psi(\mathbf{r})$ a ecuaţiei Schrödinger atemporale [3.98], precum şi derivatele ei de ordinul întâi, trebuie să fie *continue*, *uniforme* şi *mărginite* pe întregul spaţiu. După cum se anulează sau sunt doar finite la infinit, funcţiile proprii ale ecuaţiei [3.98] corespund unor stări *legate* sau stări *nelegate* (de *împrăştiere*). Se poate arăta că, dacă $V(\mathbf{r})$ este finit când $r \to \infty$ în orice direcţie, spectrul de energii ar putea conţine un număr de nivele energetice *discrete* (cuantificate), corespunzătoare *stărilor legate*; în plus, acesta conţine un domeniu *continuu* de energii, corespunzătoare stărilor nelegate. Stările legate sunt analoage orbitelor închise din mecanica clasică; energiile lor nu pot depăşi valoarea minimă V_- a lui $V(\infty)$ după toate direcţiile; numărul lor este finit (incluzând şi zero), sau infinit, aceasta depinzând de forma lui V. Stările de împrăştiere sunt analoage orbitelor deschise din mecanica clasică; energiile lor se întind continuu între V_- şi ∞. În Capitolele 4 şi 7 vor fi analizate o serie de exemple, pentru a ilustra situaţii unidimensionale, respectiv, tridimensionale.

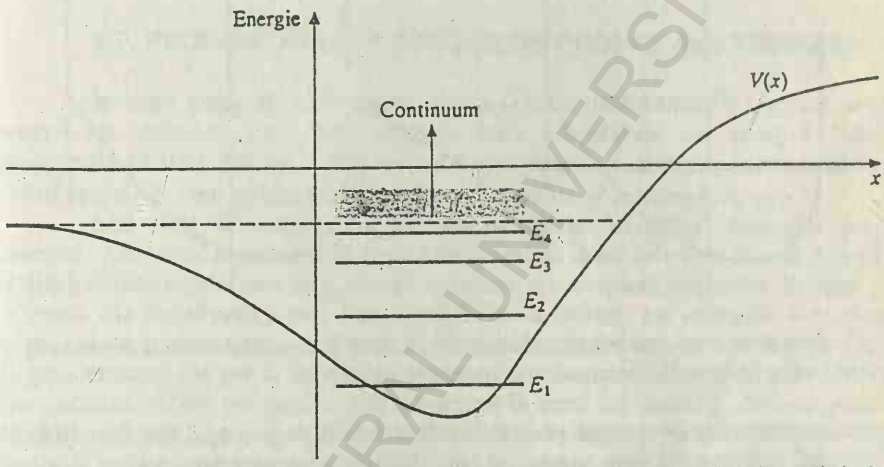


Fig. 3.7. Un spectru energetic caracteristic pentru un potenţial unidimensional, conţinând ambele tipuri de nivele energetice, discrete şi continue.

Este interesant să observăm faptul că dacă energia potenţială V se modifică cu o cantitate constantă (finită), funcţiile proprii ale ecuaţiei Schrödinger atemporale [3.98] rămân neschimbate, în timp ce energiile proprii se deplasează cu acea constantă (problema 3.8). Într-adevăr, adăugarea unei constante la energia potenţială nu are efect fizic (forţa corespunzătoare unei energii potenţiale constante fiind egală cu zero) şi corespunde, simplu, unei modificări a originii scalei energetice. Putem să alegem, deci, această constantă după cum dorim. De exemplu, dacă $V(\mathbf{r})$ este mărginită când $r \to \infty$, este convenabil să-l alegem pe V_- (cea mai mică valoare a lui $V(\infty)$ în orice direcţie) să fie zero. În acest caz, energiile discrete ale stărilor legate (dacă există) vor fi negative, iar spectrul continuu se va extinde de la $E = 0$ până la $E = +\infty$.

Energia potenţială infinită

Până acum, am considerat potenţiale care sunt finite în orice punct; evident, aceasta include şi potenţiale care prezintă discontinuităţi de speţa întâi (salturi finite). Cu

toate acestea, când energia potenţială V este infinită [10] în orice punct, condiţiile la limită satisfăcute de soluţiile ecuaţiei Schrödinger atemporale trebuie modificate. Într-adevăr, deoarece o particulă nu poate avea o energie potenţială infinită, aceasta nu poate pătrunde într-o regiune a spaţiului în care $V = \infty$. În consecinţă, funcţia sa de undă $\Psi(\mathbf{r}, t)$ şi, de asemenea, funcţia de undă atemporală $\psi(\mathbf{r})$ - trebuie *să se anuleze* în orice punct din această regiune. Continuitatea funcţiei de undă reclamă ca aceasta să se anuleze, de asemenea, la limita acestei regiuni. Remarcăm, deci, că deoarece V prezintă o discontinuitate de speţa a doua (salt infinit) la traversarea frontierei, şi $\nabla^2\psi$ va prezenta o asemenea discontinuitate, astfel încât $\nabla\psi$ va fi *discontinuă* (şi, deci, nedeterminată) pe frontieră.

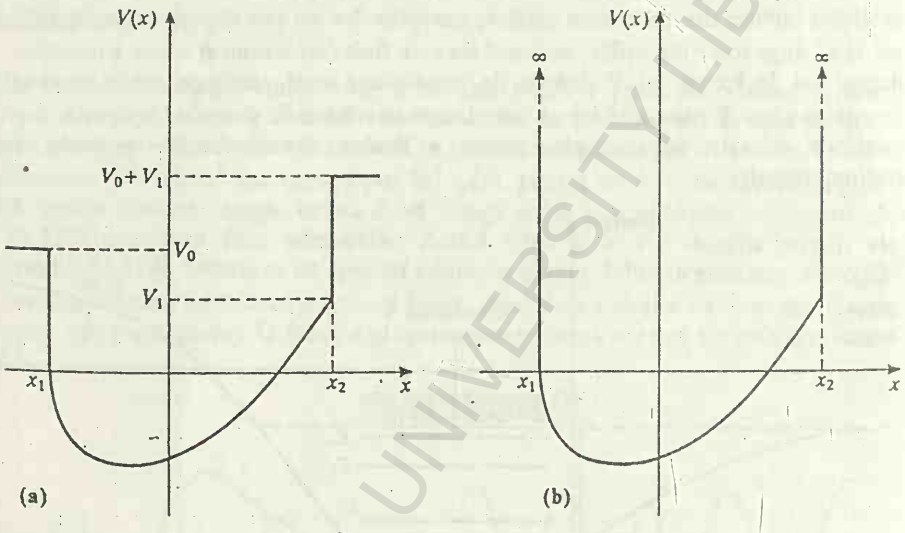


Fig.3.8 Graficul celor două tipuri de pereţi descrişi în text: a) $V(x)$ prezintă un salt în sus la $x_1 = x$ şi $x_2 = x$ cu cantitatea finită V_0; b) corespunde cazului $V_0 \to \infty$.

În particular o suprafaţă de graniţă pe care există o treaptă de potenţial infinit acţionează ca un "perete" perfect rigid, impenetrabil şi unde funcţia de undă a particulei se anulează, iar derivata sa este nedcterminată.

Consideraţiile anterioare vor fi ilustrate în secţiunea 4.3, unde vom studia treapta de potenţial unidimensională. Aici, vom analiza pe scurt un alt exemplu care ne va fi util curând, în legătură cu "normarea" funcţiilor de undă nelegate. Considerăm un potenţial unidimensional ca cel reprezentat în fig.3.8.a. Presupunem că $V(x)$ este finit pentru $x_1 < x < x_2$. La $x = x_1$, acesta "sare" din zero la valoarea finită V_0 şi rămâne egal cu V_0 pentru $x = x_1$. Asemănător, pentru $x = x_2$, potenţialul "sare" cu o valoare pozitivă V_0 de la valoarea V_1 (care este luată pozitivă, pentru precizare) şi este egal cu $V_1 + V_0$, pentru $x > x_2$. Conform analizei făcute mai devreme în această secţiune, când energia totală E este mai mică decât V_0, poate exista un anumit număr de stări legate discrete, în timp ce pentru $E > V_0$ energiile permise formează un continuum. Astfel, pe măsură ce V_0 creşte, partea de continuum a spectrului se va micşora, iar la limita $V_0 \to +\infty$ (v. fig.3.8.b) spectrul de energii va fi *total discret*, nivelele energetice permise fiind determinate de condiţiile la limită

[10] Potenţialele care au discontinuităţi (finite sau infinite) sunt, evident, tot idealizări matematice ale potenţialelor fizice existente.

$$\psi(x_1) = \psi(x_2) = 0 \qquad [3.124]$$

care exprimă faptul că funcţiile proprii ale energiei trebuie să se anuleze la cei doi pereţi impenetrabili ai acestei cutii unidimensionale. Determinarea explicită a nivelelor energetice ca şi a funcţiilor proprii va fi făcută în secţiunea 4.5, pentru cazul particular al unei gropi de potenţial dreptunghiulare infinite.

Rezultatele de mai sus se generalizează rapid pentru cazul tridimensional. Dacă introducem un sistem tridimensional într-o cutie cu pereţi impenetrabili, spectrul său energetic va fi *total discret*, energiile permise fiind obţinute din condiţia ca funcţia de undă să se anuleze pe pereţi. Nivelele energetice şi funcţiile proprii ale unei particule "libere" obligate să se mişte în interiorul unei cutii tridimensionale vor fi obţinute în acest mod în secţiunea 7.1.

În final, remarcăm faptul că pe măsură ce pereţii cutiei tind către infinit, ne aşteptăm, pe temeiuri fizice, ca spectrul energetic să semene din ce în ce mai mult cu cel corespunzător potenţialului fără pereţi. Acest lucru va fi verificat explicit pe exemplele studiate în secţiunile 4.5 şi 7.1.

3.7. PROPRIETĂŢI ALE FUNCŢIILOR PROPRII ALE ENERGIEI

În acest paragraf, vom obţine câteva rezultate importante cu privire la funcţiile proprii ale energiei, care sunt soluţiile fizic acceptabile ale ecuaţiei Schrödinger atemporale [3.102]. Pentru a preciza o funcţie proprie a energiei corespunzătoare unei valori proprii E, vom utiliza notaţia mult mai explicită şi convenabilă, $\psi_E(\mathbf{r})$.

Mai întâi de toate, să examinăm problema "normării" funcţiilor proprii ale energiei. Am văzut în paragraful precedent că există două feluri de funcţii proprii ale lui [3.102]: stările legate, care se anulează la infinit şi corespund energiilor discrete şi stările nelegate (de împrăştiere) care sunt doar finite la infinit, iar energiile corespunzătoare formează un spectru continuu. Funcţiile proprii ale stărilor legate sunt de pătrat integrabil şi, prin urmare, ele pot fi uşor normate la unitate în maniera obişnuită (v. [3.116]). Cu toate acestea, stările nelegate nu pot fi normate în acest fel. Rezultă, deci, că pentru astfel de stări nelegate, nu se pot defini probabilităţi absolute şi valori medii ale mărimilor fizice. O cale de evitare a acestei dificultăţi, pe care o vom adopta aici, este aceea de a introduce sistemul într-o cutie cu pereţi impenetrabili, astfel încât întregul spectru de valori proprii să devină discret. Deoarece toate funcţiile proprii corespund acum la stări legate, ele pot fi normate conform cu

$$\int_V \psi^*_E(\mathbf{r})\,\psi_E(\mathbf{r})\,d\mathbf{r} = 1 \qquad [3.125]$$

unde V reprezintă volumul cutiei. Vom alege cutia foarte mare (macroscopică), astfel încât efectul ei asupra spectrului energetic să fie practic neglijabil [11]. Din acest moment, se va presupune, în această secţiune, că toate integralele vor fi efectuate pe volumul unei cutii foarte mari.

Vom demonstra, acum, că două funcţii proprii ale energiei, ψ_E şi $\psi_{E'}$, corespunzătoare unor valori proprii *diferite*, E şi E', sunt ortogonale, şi anume

$$\int \psi^*_{E'}(\mathbf{r})\,\psi_E(\mathbf{r})\,d\mathbf{r} = 0, \qquad E \neq E'. \qquad [3.126]$$

[11] Procedee alternative de "normare" a stărilor nelegate vor fi discutate în paragrafele 4.2 şi 5.3.

Demonstraţia este foarte simplă. Mai întâi, deoarece $H\psi_E = E\psi_E$, înmulţind ambii termeni prin $\psi^*_{E'}$, avem

$$\psi^*_{E'}(H\psi_E) = E\,\psi^*_{E'}\psi_E \qquad [3.127]$$

unde am omis argumentele funcţiilor, pentru simplificarea notaţiei. Acum, deoarece $H\psi_{E'} = E'\psi_{E'}$, putem scrie

$$(H\psi_{E'})^* = E'\,\psi^*_{E'} \qquad [3.128]$$

unde am utilizat faptul că E' este real. Înmulţind ambii termeni ai ecuaţiei [3.128] cu ψ_E, obţinem

$$(H\psi_{E'})^*\psi_E = E'\,\psi^*_{E'}\psi_E \qquad [3.129]$$

Scăzând [3.129] din [3.127] şi integrând pe tot volumul V, obţinem

$$(E - E')\int \psi^*_{E'}\psi_E\,\mathrm{d}\mathbf{r} = \int\left[\psi^*_{E'}(H\psi_E) - (H\psi_{E'})^*\psi_E\right]\mathrm{d}\mathbf{r} = 0 \qquad [3.130]$$

unde, în ultima secvenţă am utilizat faptul că H este hermitic. Deoarece am presupus că $E \neq E'$, observăm că [3.126] rezultă din [3.130].

Combinând relaţia de normare [3.125] şi relaţia de ortogonalitate [3.126], putem afirma că funcţiile proprii ale energiei, ψ_E satisfac relaţiile de *ortonormare*

$$\int \psi^*_{E'}(\mathbf{r})\,\psi_E(\mathbf{r})\,\mathrm{d}\mathbf{r} = \delta_{EE'} \qquad [3.131]$$

unde, $\delta_{EE'}$ este simbolul δ al lui Kronecker, astfel încât

$$\delta_{EE'} = \begin{cases} 1 & \text{pentru} \quad E = E' \\ 0 & \text{pentru} \quad E \neq E' \end{cases} \qquad [3.132]$$

Am văzut deja că funcţiile proprii corespunzătoare la *diferite* valori proprii ale energiei sunt ortogonale. Să vedem acum ce se întâmplă dacă o valoare proprie a energiei este degenerată astfel încât există mai mult decât o singură funcţie proprie liniar independentă a lui [3.102] corespunzătoare acelei valori proprii. Presupunând că degenerarea lui E este de ordinul α, notăm prin ψ_{E1}, ψ_{E2}, ψ_{E3}..., $\psi_{E\alpha}$ un set de α funcţii proprii liniar independente corespunzătoare acelei energii şi normate conform lui [3.125]. Demonstrarea ortogonalităţii făcută mai sus şi care a utilizat faptul că $E \neq E'$ nu mai poate fi, evident, aplicată în cazul de faţă. Într-adevăr, în general, funcţiile proprii ψ_{Er} ($r = 1, 2,...,\alpha$), aparţinând unei valori proprii degenerate a energiei E, nu sunt ortogonale. Cu toate acestea, dat fiind un set de α funcţii liniar independente şi normabile, este întotdeauna posibil să se construiască un nou set de α funcţii reciproc *ortogonale*, folosind *procedeul Schmidt de ortogonalizare*. Pornind de la funcţia ψ_{E1}, formăm succesiunea

$$\phi_{E1} = \psi_{E1} \qquad [3.133a]$$

$$\phi_{E2} = a_{21}\phi_{E1} + \psi_{E2} \qquad [3.133b]$$

$$\phi_{E3} = a_{31}\phi_{E1} + a_{32}\phi_{E2} + \psi_{E3} \qquad [3.133c]$$

$$\ldots$$

$$\phi_{E\alpha} = a_{\alpha 1}\phi_{E1} + a_{\alpha 2}\phi_{E2} + \ldots + a_{\alpha-1}\phi_{E\alpha-1} + \psi_{E\alpha} \qquad [3.133d]$$

unde a_{ij} reprezintă coeficienţii pe care îi vom determina într-o asemenea manieră, încât fiecare funcţie din succesiune să fie ortogonală pe toate cele precedente.

BCU IAŞI CENTRU UNIVERSITAR LIBRARY

Mai întâi, din condiţia de ortogonalitate

$$\int \phi^*_{E1}\phi_{E2}\,\mathrm{d}\mathbf{r} = 0 \qquad [3.134]$$

utilizând [3.133a] şi [3.133b], deducem că

$$a_{21}\int \phi^*_{E1}\phi_{E1}\,\mathrm{d}\mathbf{r} + \int \phi^*_{E1}\psi_{E2}\,\mathrm{d}\mathbf{r} = 0 \qquad [3.135]$$

şi, deoarece ϕ_{E1} (= ψ_{E1}) este normat la unitate, avem

$$a_{21} = -\int \phi^*_{E1}\psi_{E2}\,\mathrm{d}\mathbf{r} \qquad [3.136]$$

Cu coeficientul a_{21} determinat în acest fel, din [3.133b] obţinem o funcţie

$$\phi_{E2} = \left[-\int \phi^*_{E1}\psi_{E2}\,\mathrm{d}\mathbf{r}\right]\phi_{E1} + \psi_{E2} \qquad [3.137]$$

ortogonală pe ϕ_{E1}. Să observăm că, deoarece funcţiile (normate) ϕ_{E1} şi ψ_{E2} sunt liniar independente, din inegalitatea Schwarz rezultă că $|a_{21}| < 1$. În consecinţă, folosind [3.133b], [3.136] şi faptul că funcţiile ϕ_{E1} şi ϕ_{E2} sunt ortogonale, se observă că integrala de normare pentru ϕ_{E2} nu se anulează niciodată, aşa încât ϕ_{E2} este normabilă.

Apoi, din cele două condiţii de ortogonalitate

$$\int \phi^*_{E1}\phi_{E3}\,\mathrm{d}\mathbf{r} = 0 \qquad [3.138a]$$

şi

$$\int \phi^*_{E2}\phi_{E3}\,\mathrm{d}\mathbf{r} = 0 \qquad [3.138b]$$

se deduce în acelaşi fel că

$$a_{31} + \int \phi^*_{E1}\psi_{E3}\,\mathrm{d}\mathbf{r} = 0 \qquad [3.139a]$$

şi

$$a_{32}\int \phi^*_{E2}\phi_{E2}\,\mathrm{d}\mathbf{r} + \int \phi^*_{E2}\psi_{E3}\,\mathrm{d}\mathbf{r} = 0 \qquad [3.139b]$$

unde, am utilizat [3.134]. Din [3.133c] şi [3.139], obţinem în acest fel o funcţie

$$\phi_{E3} = \left[-\int \phi^*_{E1}\psi_{E3}\,\mathrm{d}\mathbf{r}\right]\phi_{E1} + \left[-\frac{\int \phi^*_{E2}\psi_{E3}\,\mathrm{d}\mathbf{r}}{\int \phi^*_{E2}\phi_{E2}\,\mathrm{d}\mathbf{r}}\right]\phi_{E2} + \psi_{E3} \qquad [3.140]$$

care este ortogonală pe ϕ_{E1} şi ϕ_{E2} şi normabilă, deoarece ϕ_{E1}, ϕ_{E2} şi ϕ_{E3} sunt liniar independente.

Acest procedeu poate fi continuat, până ajungem la funcţia

$$\phi_{E\alpha} = -\sum_{i=1}^{\alpha-1}\frac{\int \phi^*_{Ei}\psi_{E\alpha}\,\mathrm{d}\mathbf{r}}{\int \phi^*_{Ei}\phi_{Ei}\,\mathrm{d}\mathbf{r}}\phi_{Ei} + \psi_{E\alpha} \qquad [3.141]$$

BCU IAŞI CENTRALA UNIVERSITARĂ LIBRARY

care este ortogonală pe funcţiile $\phi_{E1}, \phi_{E2}, \ldots, \phi_{E\alpha-1}$ şi este o funcţie normabilă. Setul de funcţii ortogonale ϕ_{Er} ($r = 1, 2, \ldots, \alpha$) fiind determinat în această manieră [12], putem construi funcţiile

$$\chi_{Er} = \frac{\phi_{Er}}{\left[\int \phi^*_{Er} \phi_{Er}\, d\mathbf{r}\right]^{1/2}}, \quad r = 1, 2, \ldots, \alpha \qquad [3.142]$$

care constituie un set de funcţii *reciproc ortogonale, normate la unitate*. Aceste funcţii satisfac, deci, relaţiile de ortonormare

$$\int \chi^*_{Es}(\mathbf{r})\, \chi_{Er}(\mathbf{r})\, d\mathbf{r} = \delta_{rs} \qquad (r, s = 1, 2, \ldots, \alpha) \qquad [3.143]$$

În concluzie, observăm că deşi cele α funcţii proprii liniar independente ψ_{Er} ($r = 1, 2, \ldots \alpha$) corespunzătoare energiei proprii E pot să nu fie reciproc ortogonale, este întotdeauna posibil să se construiască din combinaţia lor liniară un nou set de α funcţii proprii care sunt ortonormate. De acum, vom presupune că acest procedeu de ortogonalizare a fost deja dus până la capăt pentru fiecare valoare proprie degenerată a energiei. În plus, deoarece funcţiile proprii corespunzătoare diferitelor valori proprii ale energiei sunt ortogonale, rezultă că se poate presupune că *toate* funcţiile proprii ale energiei satisfac relaţiile de ortonormare

$$\int \psi^*_{E's}(\mathbf{r})\, \psi_{Er}(\mathbf{r})\, d\mathbf{r} = \delta_{EE'}\delta_{rs} \qquad [3.144]$$

şi, deci, formează un *set ortonormat*.

Vom postula faptul că spectrul energetic obţinut prin rezolvarea ecuaţiei Schrödinger atemporale [3.102] reprezintă toate energiile fizice realizabile ale sistemului. Aceasta implică faptul că setul de funcţii proprii ale energiei este *complet*, în sensul că orice funcţie de undă fizic admisibilă poate fi exprimată ca o suprapunere a lor. Soluţia *generală* $\Psi(\mathbf{r}, t)$ a ecuaţiei Schrödinger temporale [3.21] poate fi dezvoltată, deci, în termeni de funcţii proprii ale energiei, sub forma

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \sum_E C_E(t)\, \psi_E(\mathbf{r}) \qquad [3.145]$$

unde, coeficienţii dezvoltării, $C_E(t)$, depind de timp. În scrierea ecuaţiei de mai sus, am renunţat la indicele de degenerare pentru simplificarea notaţiei, subînţelegându-se că sumarea include de α ori o valoare proprie a energiei a cărei degenerare este de ordinul α.

Formula [3.145] este analoagă cu expresia obişnuită a dezvoltării unui vector în termenii unui set complet de vectori fundamentali ortonormaţi într-un spaţiu vectorial. Setul complet de funcţii ortonormate ψ_E joacă rolul unui set de vectori fundamentali, iar funcţia de undă Ψ poate fi considerată ca un "vector" ale cărui "componente" în lungul "vectorilor" fundamentali ψ_E sunt coeficienţii C_E. Această analogie cu spaţiul vectorial are o semnificaţie profundă, cum vom vedea în Cap. 5.

Remarcăm că, deoarece "vectorul" Ψ evoluează în timp conform ecuaţiei Schrödinger temporale [3.21], componentele sale C_E trebuie să fie, de asemenea, funcţii de timp. Dacă $\Psi(\mathbf{r}, t)$ este dată la un moment de timp, "componentele" sale se obţin cu

[12] Să reţinem faptul că acest set nu este deloc unic, deoarece am fi putut, de exemplu, să permutăm succesiunea funcţiilor ϕ_{Er}, prin identificarea lui ϕ_{E1} cu ψ_{E2} sau cu o combinaţie liniară de ψ_{E1} şi ψ_{E2}. Astfel, există o infinitate de seturi posibile de funcţii ortogonale ϕ_{Er}.

uşurinţă în felul următor. Înmulţind [3.145] la stânga cu $\psi^*_{E'}(\mathbf{r})$, integrând pe volumul V al cutiei noastre (mari) şi folosind relaţiile de ortonormare satisfăcute de către funcţiile proprii ale energiei, găsim că

$$\int \psi^*_{E'}(\mathbf{r})\,\Psi(\mathbf{r},t)\,d\mathbf{r} = \sum_E C_E(t)\int \psi^*_{E'}(\mathbf{r})\,\psi_E(\mathbf{r})\,d\mathbf{r} = \\ = \sum_E C_E(t)\,\delta_{EE'} = C_{E'}(t). \qquad [3.146]$$

Încheiem această secţiune prin menţionarea unei proprietăţi interesante a funcţiilor proprii ale energiei corespunzătoare *stărilor legate* ale sistemelor *unidimensionale*. Deoarece aici avem de a face exclusiv cu stări legate, nu este nevoie să introducem sistemul într-o cutie finită. Presupunând că energia potenţială $V(x)$ este finită în orice punct, am văzut în secţiunea anterioară că funcţiile proprii ale stării legate se anulează când $x \to \pm\infty$. Acum, dacă există energii de stări legate şi dacă ele sunt ordonate în ordine crescătoare ($E_1 < E_2 < E_3 < \ldots$), atunci funcţiile proprii corespunzătoare $\psi_1(x)$, $\psi_2(x)$, $\psi_3(x)$,... vor apare în ordinea creşterii numărului de zerouri, a n-a funcţie proprie $\psi_n(x)$ având $(n\text{-}1)$ zerouri pentru valori finite ale lui x. Mai mult decât atât, între două zerouri consecutive ale lui $\psi_n(x)$, următoarele funcţii proprii vor avea cel puţin un zero. Aceasta este cunoscută ca *teorema de oscilaţie* (v.problema 3.9). Dacă particula se introduce într-o cutie unidimensională cu pereţi impenetrabili, astfel încât $V(x_1) = V(x_2) = +\infty$, atunci mişcarea ei este cuprinsă în intervalul $x_1 < x < x_2$, iar cele $(n-1)$ zerouri ale lui $\psi_n(x)$ la care ne-am referit în teorema de oscilaţie, vor apare *în cuprinsul* acestui interval. În plus, în acest caz, $\psi_n(x)$ trebuie să se anuleze, desigur, la pereţi (adică la $x = x_1$ şi $x = x_2$), astfel încât numărul total al zerourilor sale va fi $n + 1$.

3.8. SOLUŢIA GENERALĂ A ECUAŢIEI SCHRÖDINGER TEMPORALE PENTRU UN POTENŢIAL INDEPENDENT DE TIMP

În paragraful precedent, am văzut că soluţia generală $\Psi(\mathbf{r}, t)$ a ecuaţiei Schrödinger temporale [3.21] poate fi dezvoltată în termenii funcţiilor proprii ale energiei, conform cu [3.145]. Vom determina, acum, coeficienţii dezvoltării, $C_E(t)$, pentru cazul unei particule mişcându-se într-un potenţial *independent de timp*, $V(\mathbf{r})$. În acest scop, vom substitui [3.145] în ecuaţia de undă a lui Schrödinger [3.21] şi vom folosi faptul că hamiltonianul H este independent de timp şi că $H\psi_E = E\psi_E$. Astfel

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\sum_E C_E(t)\,\psi_E(\mathbf{r}) = H\sum_E C_E(t)\,\psi_E(\mathbf{r}) = \sum_E C_E(t)\,H\,\psi_E(\mathbf{r}) = \\ = \sum_E C_E(t)\,E\,\psi_E(\mathbf{r}). \qquad [3.147]$$

Înmulţind ambii membri ai acestei ecuaţii cu $\psi^*_{E'}(\mathbf{r})$ şi integrând pe volumul V al cutiei, obţinem

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\sum_E C_E(t)\int \psi^*_{E'}(\mathbf{r})\,\psi_E(\mathbf{r})\,d\mathbf{r} = \sum_E C_E(t)E\int \psi^*_{E'}(\mathbf{r})\,\psi_E(\mathbf{r})\,d\mathbf{r}. \qquad [3.148]$$

Deoarece funcţiile proprii ale energiei sunt ortonormate, această ecuaţie se reduce la

$$i\hbar\frac{d}{dt}C_E(t) = EC_E(t) \qquad [3.149]$$

unde am scris d/dt în loc de $\partial/\partial t$, deoarece în [3.149] apare doar variabila timp. Această ecuaţie se integrează rapid, rezultând

$$C_E(t) = C_E(t_0)\exp\left[-iE(t-t_0)/\hbar\right] \qquad [3.150]$$

Folosind [3.145] şi rezultatul de mai sus, găsim, astfel, că soluţia *generală* a ecuaţiei lui Schrödinger temporale [3.21] poate fi scrisă pentru un *potenţial independent de timp*, ca

$$\Psi(\mathbf{r},t) = \sum_E C_E(t_0)\exp\left[-iE(t-t_0)/\hbar\right]\psi_E(\mathbf{r}) \qquad [3.151]$$

sau

$$\Psi(\mathbf{r},t) = \sum_E c_E\psi_E(\mathbf{r})\exp(-iEt/\hbar) \qquad [3.152]$$

unde, constantele C_E sunt date de

$$c_E = C_E(t_0)\exp(iEt_0/\hbar) \qquad [3.153]$$

Amintindu-ne că în cazul unui potenţial independent de timp *stările staţionare* $\psi_E(\mathbf{r})\exp(-iEt/\hbar)$ sunt soluţii particulare ale ecuaţiei lui Schrödinger temporale, observăm că soluţia generală [3.152] reprezintă o *suprapunere liniară arbitrară de stări staţionare*. Acest lucru era de aşteptat, deoarece, conform celor discutate în secţiunea 3.1, o suprapunere liniară arbitrară de soluţii ale ecuaţiei Schrödinger temporale trebuie să fie, de asemenea, o soluţie a acestei ecuaţii, după cum cere principiul suprapunerii.

Constantele c_E pot fi evaluate din cunoaşterea funcţiei de undă Ψ la orice moment particular t_0. Într-adevăr, folosind [3.153] şi [3.146], avem

$$c_E = \exp(iEt_0/\hbar)\int\psi_E^*(\mathbf{r})\Psi(\mathbf{r},t_0)\,d\mathbf{r} \qquad [3.154]$$

astfel încât soluţia generală [3.152] mai poate fi scrisă şi sub forma

$$\Psi(\mathbf{r},t) = \sum_E\left[\int\psi_E^*(\mathbf{r}')\Psi(\mathbf{r}',t_0)\,d\mathbf{r}'\right]\exp\left[-iE(t-t_0)/\hbar\right]\psi_E(\mathbf{r}) \qquad [3.155]$$

Această expresie dă $\Psi(\mathbf{r}, t)$ la orice moment t, dacă ea este cunoscută la momentul $t = t_0$. Dacă definim funcţia

$$K(\mathbf{r},t;\mathbf{r}',t_0) = \sum_E\psi_E^*(\mathbf{r}')\psi_E(\mathbf{r})\exp\left[-iE(t-t_0)/\hbar\right] \qquad [3.156]$$

observăm că putem rescrie [3.155] într-o formă mai simplă

$$\Psi(\mathbf{r},t) = \int K(\mathbf{r},t;\mathbf{r}',t_0)\Psi(\mathbf{r}',t_0)\,d\mathbf{r}'. \qquad [3.157]$$

Aceasta arată că "propagarea" funcţiei de undă de la t_0 la t este controlată prin funcţia $K(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t_0)$ care, în consecinţă, se numeşte *propagator*.

Să ne întoarcem, acum, la forma[3.152] a soluţiei noastre generale. În cele ce urmează, vom avea nevoie, de asemenea, de complex conjugata soluţiei

$$\Psi^*(\mathbf{r},t) = \sum_{E'} c_{E'}^*\psi_{E'}^*(\mathbf{r})\exp(iE't/\hbar) \qquad [3.158]$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

unde am utilizat un simbol de sumare diferit, pentru convenabilitate ulterioară. Dacă cerem ca soluţia generală [3.152] să fie normată la unitate, din [3.152] şi [3.158] observăm că trebuie să avem

$$\int \Psi^*(\mathbf{r},t)\,\Psi(\mathbf{r},t)\,\mathrm{d}\mathbf{r} = \sum_E \sum_{E'} c^*_{E'} c_E \exp[-\mathrm{i}(E-E')t/\hbar] \int \psi^*_{E'}(\mathbf{r})\psi_E(\mathbf{r})\,\mathrm{d}\mathbf{r} = \\ = 1 \qquad [3.159]$$

unde integrarea se efectuează pe întreg volumul cutiei. Acum, deoarece funcţiile proprii ale energiei sunt ortonormate, avem

$$\sum_E \sum_{E'} c^*_{E'} c_E \exp[-\mathrm{i}(E-E')t/\hbar] \int \psi^*_{E'}(\mathbf{r})\psi_E(\mathbf{r})\,\mathrm{d}\mathbf{r} = \\ = \sum_E \sum_{E'} c^*_{E'} c_E \exp[-\mathrm{i}(E-E')t/\hbar]\,\delta_{EE'} = \sum_E |c_E|^2 \qquad [3.160]$$

şi, prin urmare, condiţia de normare [3.159] se reduce la

$$\sum_E |c_E|^2 = 1. \qquad [3.161]$$

Este important să reţinem că, spre deosebire de cazul stărilor staţionare, densitatea de probabilitate a poziţiei corespunzătoare unei suprapuneri de stări staţionare este *dependentă de timp*. Într-adevăr, folosind [3.152] şi [3.158], această densitate de probabilitate este dată de

$$P(\mathbf{r},t) = \Psi^*(\mathbf{r},t)\,\Psi(\mathbf{r},t) = \\ = \sum_E \sum_{E'} c^*_{E'} c_E \exp[-\mathrm{i}(E-E')t/\hbar]\,\psi^*_{E'}(\mathbf{r})\,\psi_E(\mathbf{r}) = \qquad [3.162] \\ = \sum_E |c_E|^2 |\psi_E(\mathbf{r})|^2 + \sum_{\substack{E \\ E\neq E'}} \sum_{E'} c^*_{E'} c_E \exp[-\mathrm{i}(E-E')t/\hbar]\,\psi^*_{E'}(\mathbf{r})\psi_E(\mathbf{r})$$

unde, în ultima linie, am separat contribuţiile la $P(\mathbf{r}, t)$ provenind de la termenii diagonali $(E = E')$ şi nediagonali $(E \neq E')$ din sumarea dublă după E şi E'. Observăm că termenii responsabili pentru dependenţa de timp a lui $P(\mathbf{r}, t)$ sunt termenii nediagonali.

Deoarece o funcţie de undă $\Psi(\mathbf{r}, t)$, care este o suprapunere de stări staţionare, conduce la o densitate de probabilitate a poziţiei dependentă de timp, rezultă că valorile medii ale mărimilor fizice dintr-o stare descrisă printr-o astfel de funcţie de undă, depind, în general, de timp. O excepţie apare în cazul energiei totale, a cărei valoare medie într-o stare descrisă prin funcţia generală de undă [3.152] este

$$\langle E\rangle = \langle H\rangle = \int \Psi^*(\mathbf{r},t)\,H\,\Psi(\mathbf{r},t)\,\mathrm{d}\mathbf{r} = \\ = \sum_E \sum_{E'} c^*_{E'} c_E \exp[-\mathrm{i}(E-E')t/\hbar] \int \psi^*_{E'}(\mathbf{r}) H \psi_E(\mathbf{r})\,\mathrm{d}\mathbf{r} = \\ = \sum_E \sum_{E'} c^*_{E'} c_E \exp[-\mathrm{i}(E-E')t/\hbar]\,E \int \psi^*_{E'}(\mathbf{r})\psi_E(\mathbf{r})\,\mathrm{d}\mathbf{r} = \qquad [3.163] \\ = \sum_E \sum_{E'} c^*_{E'} c_E \exp[-\mathrm{i}(E-E')t/\hbar]\,E\,\delta_{EE'} = \sum_E |c_E|^2 E$$

unde, am utilizat faptul că $H\psi_E = E\psi_E$, precum şi ortonormalitatea funcţiilor de undă ale energiei. După cum se vede din [3.163], valoarea medie a energiei totale este independentă de timp, aşa cum şi era de aşteptat.

Este important să ne amintim că sumarea după E în toate ecuaţiile precedente include, de asemenea, sumarea după indicele de degenerare pentru valorile proprii degenerate ale energiei. Dacă scriem explicit acest indice de degenerare, soluţia generală [3.152] se scrie

$$\Psi(\mathbf{r},t) = \sum_E \sum_r c_{Er}\,\psi_{Er}(\mathbf{r})\exp(-\mathrm{i}Et/\hbar) \qquad [3.164]$$

Presupunând că funcţiile proprii ale energiei satisfac relaţiile de ortonormare [3.144] (fără să pierdem din generalitate), condiţia de normare devine

$$\sum_E \sum_r \left|c_{Er}\right|^2 = 1 \qquad [3.165]$$

iar ecuaţia [3.163] este înlocuită prin

$$\langle E\rangle = \sum_E \sum_r \left|c_{Er}\right|^2 E. \qquad [3.166]$$

Deoarece am presupus că spectrul energetic obţinut prin rezolvarea ecuaţiei Schrödinger atemporale [3.102] reprezintă toate energiile fizic realizabile ale sistemului, rezultă că valorile proprii ale energiei E sunt singurele rezultate posibile ale măsurătorilor precise ale energiei totale ale particulei. Relaţiile de mai sus sugerează, atunci, să interpretăm mărimea

$$P(E) = \left|c_E\right|^2 \qquad [3.167]$$

ca fiind *probabilitatea ca o măsurătoare a energiei totale să producă valoarea* E, cu condiţia ca această valoare a energiei să fie *nedegenerată*; coeficientul c_E reprezintă *amplitudinea probabilităţii* corespunzătoare. Dacă valoarea proprie a energiei E este de α ori degenerată, din [3.165] şi [3.166] rezultă că probabilitatea de obţinere a acestei valori este

$$P(E) = \sum_{r=1}^{\alpha} \left|c_{Er}\right|^2. \qquad [3.168]$$

Ecuaţia [3.166] ne dă media valorilor găsite dintr-un număr mare de măsurători ale energiei totale, efectuate asupra sistemelor echivalente independente, descrise prin aceeaşi funcţie de undă [3.164]. Ar mai fi de reţinut că, în general $\langle E\rangle$ nu va fi egală cu una dintre valorile proprii ale energiei. Cu toate acestea, dacă sistemul este într-o stare staţionară particulară, corespunzătoare unei valori proprii date *nedegenerate* a energiei, $\overline{E}$, atunci funcţia de undă se reduce la

$$\Psi(\mathbf{r},t) = \psi_{\overline{E}}(\mathbf{r})\exp(-\mathrm{i}\overline{E}t/\hbar) \qquad [3.169]$$

astfel încât $c_E = 1$ şi toţi ceilalţi coeficienţi se anulează. În consecinţă $\langle E\rangle = \overline{E}$ şi avem certitudinea că prin măsurarea energiei totale obţinem valoarea $\overline{E}$. Dacă valoarea proprie a energiei este de α ori *degenerată*, iar sistemul este într-o suprapunere arbitrară de stări corespunzătoare acelei valori proprii a energiei, atunci funcţia sa de undă este dată de

$$\Psi(\mathbf{r},t) = \sum_{r=1}^{\alpha} c_{Er}\,\psi_{Er}(\mathbf{r})\exp(-\mathrm{i}\overline{E}t/\hbar). \qquad [3.170]$$

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Prin comparaţie cu [3.164], observăm că toţi coeficienţii c_{Er} se anulează pentru $E \neq \overline{E}$. De aceea, folosind [3.166] şi [3.165], avem $\langle E \rangle = \overline{E}$, iar o măsurătoare a energiei totale va da în mod cert valoarea $\overline{E}$.

Până acum am inclus sistemul într-o cutie mare, de volum V, astfel încât întregul spectru energetic să fie discret. Dacă înlăturăm această constrângere, spectrul energetic va conţine, în general, o parte discretă şi una continuă. Soluţia generală a ecuaţiei lui Schrödinger temporale, pentru un potenţial independent de timp, va mai fi dată încă de expresia [3.152] (sau, mai explicit, de [3.164]), cu condiţia ca sumarea după energiile permise E să includă, de asemenea, şi o *integrare* după partea continuă a spectrului energetic. În cele ce urmează, simbolul de sumare după E va fi întotdeauna înţeles ca având acest sens, atunci când este necesar. Normarea funcţiilor generale de undă [3.152] (sau [3.164]), care conţin stări nelegate, va fi discutată în Cap. 5.

3.9. ECUAŢIA SCHRÖDINGER ÎN REPREZENTAREA IMPULSULUI

În Cap.2, am definit funcţia de undă a unei particule în reprezentarea impulsului, $\Phi(\mathbf{p}, t)$, ca transformata Fourier a funcţiei sale de undă din reprezentarea poziţiei $\Psi(\mathbf{r}, t)$, şi am văzut că $\Phi(\mathbf{p}, t)$, în reprezentarea impulsului, joacă rolul atribuit funcţiei de undă $\Psi(\mathbf{r}, t)$ din reprezentarea poziţiei. În particular $\Pi(\mathbf{p}, t)d\mathbf{p} = |\Phi(\mathbf{p}, t)|^2 d\mathbf{p}$ reprezintă probabilitatea de a găsi la momentul t impulsul particulei cuprins în elementul de volum $d\mathbf{p} \equiv dp_x dp_y dp_z$ centrat pe punctul $\mathbf{p}$ din reprezentarea impulsului. În acest paragraf, vom urmări, în continuare, analogia dintre formulările mecanicii cuantice în reprezentarea poziţiei şi a impulsului.

Deoarece funcţia de undă din reprezentarea poziţiei $\Psi(\mathbf{r}, t)$ satisface ecuaţia Schrödinger temporală [3.19], putem obţine cu uşurinţă ecuaţia Schrödinger temporală corespunzătoare pentru funcţia de undă din spaţiul impusului, $\Phi(\mathbf{p}, t)$. Amintindu-ne că $H = \mathbf{p}^2/2m + V(\mathbf{r}, t)$, putem transforma [3.19] în spaţiul impusului, scriind mai întâi

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\left[(2\pi\hbar)^{-3/2} \int e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar} \Psi(\mathbf{r}, t)\, d\mathbf{r} \right] = \\ = (2\pi\hbar)^{-3/2} \int e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar} \left[\frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{r}, t) \right] \Psi(\mathbf{r}, t)\, d\mathbf{r} \qquad [3.171]$$

care, folosind [2.61], devine

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Phi(\mathbf{p}, t) = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} \Phi(\mathbf{p}, t) + (2\pi\hbar)^{-3/2} \int e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar} V(\mathbf{r}, t)\, \Psi(\mathbf{r}, t)\, d\mathbf{r}. \qquad [3.172]$$

Al doilea termen din partea dreaptă poate fi transformat prin folosirea teoremei de convoluţie pentru transformatele Fourier (v. ecuaţiile [A.53] - [A.54] din Anexa A). În acest fel [3.172] devine

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Phi(\mathbf{p}, t) = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} \Phi(\mathbf{p}, t) + \int \tilde{V}(\mathbf{p} - \mathbf{p}', t)\, \Phi(\mathbf{p}', t)\, d\mathbf{p}' \qquad [3.173]$$

unde

$$\tilde{V}(\mathbf{p} - \mathbf{p}', t) = (2\pi\hbar)^{-3} \int e^{-i(\mathbf{p} - \mathbf{p}')\cdot\mathbf{r}/\hbar} V(\mathbf{r}, t)\, d\mathbf{r}. \qquad [3.174]$$

Ecuaţia [3.173] reprezintă ecuaţia Schrödinger dependentă de timp pentru funcţia de undă în reprezentarea impusului. Datorită integralei din dreapta, această ecuaţie este, în general, mult mai complicată decât ecuaţia Schrödinger temporală corespunzătoare [3.19] din reprezentarea poziţiei. Aceasta explică de ce ecuaţia Schrödinger din reprezentarea poziţiei este utilizată în cele mai multe aplicaţii.

Valori medii

În paragraful 3.3, am folosit funcţia de undă din reprezentarea impusului pentru a obţine pe o cale naturală valorile medii ale impulsului **p** (v. [3.45] şi ale funcţiilor arbitrare $g(\mathbf{p}, t)$ de **p** şi t (v. [3.47]). Vom generaliza, acum, aceste rezultate pentru a putea calcula valorile medii ale altor variabile dinamice în termenii lui $\Phi(\mathbf{p}, t)$.

Să considerăm, mai întâi, valoarea medie a lui x. Pornind de la [3.42a] cu exprimarea $\Psi(\mathbf{r}, t)$ şi $\Psi^*(\mathbf{r}, t)$ prin $\Phi(\mathbf{p}, t)$ şi $\Phi^*(\mathbf{p}, t)$, urmând apoi o argumentare similară celei folosite după [3.50] (problema 3.13), obţinem

$$\langle x \rangle = \int \Phi^*(\mathbf{p}, t) \left(\mathrm{i}\hbar \frac{\partial}{\partial p_x} \right) \Phi(\mathbf{p}, t)\, \mathrm{d}\mathbf{p} \qquad [3.175a]$$

unde funcţia de undă $\Psi(\mathbf{r}, t)$ - şi, deci, $\Phi(\mathbf{p}, t)$ - este normată la unitate. În mod similar, avem

$$\langle y \rangle = \int \Phi^*(\mathbf{p}, t) \left(\mathrm{i}\hbar \frac{\partial}{\partial p_y} \right) \Phi(\mathbf{p}, t)\, \mathrm{d}\mathbf{p} \qquad [3.175b]$$

şi

$$\langle z \rangle = \int \Phi^*(\mathbf{p}, t) \left(\mathrm{i}\hbar \frac{\partial}{\partial p_z} \right) \Phi(\mathbf{p}, t)\, \mathrm{d}\mathbf{p}. \qquad [3.175c]$$

Ecuaţiile de mai sus implică faptul că, în reprezentarea impusului, variabilele dinamice x, y şi z sunt reprezentate prin operatorii diferenţial $\mathrm{i}\hbar\, \partial/\partial p_x$, $\mathrm{i}\hbar\, \partial/\partial p_y$ şi, respectiv, $\mathrm{i}\hbar\, \partial/\partial p_z$. Remarcăm că, deoarece valorile medii $\langle x \rangle$, $\langle y \rangle$ şi $\langle z \rangle$ sunt reale, aceşti operatori care acţionează asupra lui $\Phi(\mathbf{p}, t)$ sunt hermitici. Cele trei ecuaţii [3.175] pot fi restrânse, scriind

$$\langle \mathbf{r} \rangle = \int \Phi^*(\mathbf{p}, t) \left(\mathrm{i}\hbar \nabla_{\mathbf{p}} \right) \Phi(\mathbf{p}, t)\, \mathrm{d}\mathbf{p} \qquad [3.176]$$

adică, în reprezentarea impulsului, variabila dinamică **r** este reprezentată prin operatorul

$$\mathbf{r}_{\mathrm{op}} = \mathrm{i}\hbar \nabla_{\mathbf{p}} \qquad [3.177]$$

unde, gradientul trebuie calculat în raport cu **p**. Pe de altă parte, din [3.45] este evident că acţiunea lui **p** asupra lui $\Phi(\mathbf{p}, t)$ constă în înmulţirea funcţiei de undă $\Phi(\mathbf{p}, t)$ cu **p**. Mai general, din [3.47] se observă că acţiunea unei funcţii $g(\mathbf{p}, t)$ asupra lui $\Phi(\mathbf{p}, t)$ constă în înmulţirea lui $\Phi(\mathbf{p}, t)$ cu $g(\mathbf{p}, t)$.

BCU IAŞI | CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tabelul 3.2. Mărimi fizice şi operatorii corespunzători care acţionează în reprezentarea impusului

Mărimea fizică	*Operatorul*
Coordonata de poziţie x	$i\hbar \dfrac{\partial}{\partial p_x}$
Vectorul de poziţie $\mathbf{r}$	$i\hbar\nabla_{\mathbf{p}}$
Componenta x a impulsului p_x	p_x
Impulsul $\mathbf{p}$	$\mathbf{p}$
Energia cinetică $T = \dfrac{\mathbf{p}^2}{2m}$	$\dfrac{\mathbf{p}^2}{2m}$
Energia potenţială $V(\mathbf{r}, t)$	$V(i\hbar\nabla_{\mathbf{p}}, t)$
Energia totală $\dfrac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{r}, t)$	$H = \dfrac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(i\hbar\nabla_{\mathbf{p}}, t)$

Urmând un raţionament similar celui utilizat în secţiunea 3.3, putem, deci, formula următoarele reguli de obţinere a valorilor medii ale variabilelor dinamice dintr-o stare specificată prin funcţia de undă din reprezentarea impusului $\Phi(\mathbf{p}, t)$, normată la unitate.

1. Se asociază variabilei dinamice $\mathcal{A} \equiv A(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ operatorul liniar

$$A(i\hbar\nabla_{\mathbf{p}}, \mathbf{p}, t) \qquad [3.178]$$

obţinut prin efectuarea substituţiei $\mathbf{r} \to i\hbar\nabla_{\mathbf{p}}$, oriunde apare vectorul de poziţie $\mathbf{r}$. În plus, trebuie să cerem ca operatorul A să fie hermitic. În Tabelul 3.2. sunt daţi câţiva operatori hermitici importanţi care acţionează în reprezentarea impusului, împreună cu mărimile fizice corespunzătoare. Acest tabel ar trebui comparat cu Tabelul 3.1 unde această corespondenţă a fost dată pentru operatorii care acţionează în reprezentarea poziţiei.

2. Se calculează valoarea medie cerută, din expresia

$$\langle A \rangle = \int \Phi^*(\mathbf{p}, t)\, A(i\hbar\nabla_{\mathbf{p}}, \mathbf{p}, t)\, \Phi(\mathbf{p}, t)\, d\mathbf{p} \qquad [3.179]$$

Dacă funcţia de undă $\Phi(\mathbf{p}, t)$ nu este normată la unitate, expresia de mai sus trebuie înlocuită prin

$$\langle A \rangle = \frac{\int \Phi^*(\mathbf{p}, t)\, A(i\hbar\nabla_{\mathbf{p}}, \mathbf{p}, t)\, \Phi(\mathbf{p}, t)\, d\mathbf{p}}{\int \Phi^*(\mathbf{p}, t)\, \Phi(\mathbf{p}, t)\, d\mathbf{p}} \qquad [3.180]$$

Stări staţionare

Dacă energia potenţială V este independentă de timp, atunci ecuaţia Schrödinger temporală [3.175] admite soluţiile particulare de forma separabilă

$$\Phi(\mathbf{p}, t) = \phi(\mathbf{p}) \exp(-iEt/\hbar) \qquad [3.181]$$

BCU IAŞI | CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

corespunzătoare valorilor exacte ale energiei totale E. Densitatea de probabilitate din reprezentarea impusului corespunzătoare acestei stări este

$$\Pi(\mathbf{p}) = \phi^*(\mathbf{p})\,\phi(\mathbf{p}) = \left|\phi(\mathbf{p})\right|^2 \qquad [3.182]$$

şi, deci, este constantă în timp. Soluţiile separabile [3.181] sunt evident transformatele Fourier ale stărilor staţionare $\psi(\mathbf{r})\exp(-iEt/\hbar)$ date de [3.100], astfel încât funcţiile de undă atemporale $\psi(\mathbf{r})$ şi $\phi(\mathbf{p})$ sunt legate prin transformarea Fourier

$$\phi(\mathbf{p}) = (2\pi\hbar)^{-3/2}\int e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar}\,\psi(\mathbf{r})\,d\mathbf{r} \qquad [3.183a]$$

$$\psi(\mathbf{r}) = (2\pi\hbar)^{-3/2}\int e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar}\,\phi(\mathbf{p})\,d\mathbf{p}\,. \qquad [3.183b]$$

Prin substituţia lui [3.181] în ecuaţia Schrödinger [3.173], găsim că funcţia de undă $\phi(\mathbf{p})$ trebuie să satisfacă ecuaţia Schrödinger atemporală cu valori proprii

$$\frac{\mathbf{p}^2}{2m}\phi(\mathbf{p}) + \int \tilde{V}(\mathbf{p}-\mathbf{p}')\,\phi(\mathbf{p}')\,d\mathbf{p}' = E\phi(\mathbf{p}) \qquad [3.184]$$

unde

$$\tilde{V}(\mathbf{p}-\mathbf{p}') = (2\pi\hbar)^{-3}\int e^{-i(\mathbf{p}-\mathbf{p}')\cdot\mathbf{r}/\hbar}\,V(\mathbf{r})\,d\mathbf{r}\,. \qquad [3.185]$$

Ecuaţia [3.184] este o ecuaţie integrală şi, prin urmare, este mult mai dificil, în general, de rezolvat decât ecuaţia Schrödinger corespunzătoare atemporală [3.98] din reprezentarea poziţiei.

PROBLEME

3.1. În obţinerea [3.33] şi [3.39] am presupus că potenţialul $V(\mathbf{r}, t)$ este o mărime reală.
a) Demonstraţi că dacă $V(\mathbf{r}, t)$ este complex, ecuaţia de continuitate [3.39] devine

$$\frac{\partial}{\partial t}P(\mathbf{r},t) + \nabla\cdot\mathbf{j}(\mathbf{r},t) = \frac{2}{\hbar}\left[\mathrm{Im}V(\mathbf{r},t)\right]P(\mathbf{r},t)$$

astfel încât adunarea unei părţi imaginare potenţialului descrie prezenţa unor surse, dacă Im $V > 0$, sau a unor găuri (absorberi) dacă Im $V < 0$. Arătaţi că dacă funcţia de undă $\Psi(\mathbf{r}, t)$ este de pătrat integrabil

$$\frac{\partial}{\partial t}\int P(\mathbf{r},t)\,d\mathbf{r} = \frac{2}{\hbar}\int\left[\mathrm{Im}V(\mathbf{r},t)\right]P(\mathbf{r},t)\,d\mathbf{r}$$

b) Presupunând că Im V este independentă de timp şi că $\Psi(\mathbf{r}, t)$ este normată la unitate la $t = 0$, demonstraţi că dacă $P(\mathbf{r}, t)$ se dezvoltă în jurul lui $t = 0$, ca

$$P(\mathbf{r},t) = P_0(\mathbf{r}) + P_1(\mathbf{r})t + \ldots$$

atunci

$$\int P(\mathbf{r},t)\,d\mathbf{r} = 1 + Ct + \ldots$$

Găsiţi o expresie pentru C în funcţie de $P_0(\mathbf{r})$ şi Im $V(\mathbf{r})$, şi verificaţi că dacă Im $V(\mathbf{r}) < 0$, mărimea $\int P(\mathbf{r}, t)d\mathbf{r}$ descreşte cu creşterea timpului, astfel încât apare absorbţia.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

3.2. Demonstraţi că operatorul $p_x = -i\hbar\,\partial/\partial x$ este hermitic.
(*Indicaţie* : se consideră valoarea medie medie

$$\langle p_x \rangle = \int \Psi^*(\mathbf{r},t)\left[-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right]\Psi(\mathbf{r},t)\,d\mathbf{r}$$

şi se integrează prin părţi.)

3.3. Pornind de la expresia

$$\langle p_x^n \rangle = \int \Phi^*(\mathbf{p},t)\, p_x^n\, \Phi(\mathbf{p},t)\,d\mathbf{p}$$

unde, n este un întreg pozitiv, demonstraţi ecuaţia [3.58].

3.4. Demonstraţi ecuaţia [3.73].

3.5. Arătaţi că operatorul $x^k p_x^l$ nu este hermitic (unde, k şi l sunt întregi pozitivi), dar combinaţia $(x^k p_x^l + p_x^l x^k)/2$ este hermitică.

3.6. Arătaţi că, pentru un pachet de undă general unidimensional al unei particule libere

$$\Psi(x,t) = (2\pi\hbar)^{-1/2}\int_{-\infty}^{+\infty}\exp\left[i(p_x x - p_x^2 t/2m)/\hbar\right]\phi(p_x)\,dp_x$$

a) valoarea medie $\langle p_x \rangle$ a impulsului nu se schimbă cu timpul, şi
b) valoarea medie $\langle x \rangle$ a coordonatei de poziţie satisface ecuaţia

$$\langle x \rangle = \langle x \rangle_{t=t_0} + \frac{\langle p_x \rangle}{m}(t - t_0)$$

în acord cu principiul de corespondenţă.
(*Indicaţie* : Punctul a) poate fi demonstrat prin obţinerea rezultatului

$$\langle p_x \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty}\phi^*(p_x)\,p_x\,\phi(p_x)\,dp_x\,.$$

Pentru punctul b), folosiţi faptul că

$$\frac{\partial}{\partial p_x}\exp\left[i(p_x x - p_x^2 t/2m)/\hbar\right] = \frac{i}{\hbar}(x - p_x t/m)\exp\left[i(p_x x - p_x^2 t/2m)/\hbar\right]$$

pentru a arăta că

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty}\phi^*(p_x)\left[i\hbar\frac{\partial}{\partial p_x} + \frac{p_x}{m}t\right]\phi(p_x)\,dp_x\ ).$$

3.7. Arătaţi că, dacă $\Psi(\mathbf{r},t)$ este o funcţie de undă de pătrat integrabil şi normată la unitate, atunci

$$\frac{d}{dx}\langle x^2 \rangle = \frac{1}{m}\left[\langle x p_x \rangle + \langle p_x x \rangle\right]$$

unde valorile medii sunt definite conform lui [3.67].

3.8. Demonstraţi că dacă se adaugă o constantă V_0 la energia potenţială $V(\mathbf{r})$,
a) valorile proprii ale energiei, pentru ecuaţia Schrödinger atemporală [3.98] se deplasează din E în $E + V_0$; şi
b) funcţiile proprii corespunzătoare, $\psi(\mathbf{r})$, rămân neschimbate.

BCU ȘTIINȚIFICĂ CENTRALĂ UNIVERSITYLIBRARY

3.9. Să considerăm un sistem unidimensional cu energiile stării legate ordonate crescător ($E_1 < E_2 < E_3 < ...$) şi fie $\psi_1(x)$, $\psi_2(x)$, $\psi_3(x)$, ..., funcţiile proprii corespunzătoare ale energiei. Demonstraţi că între două zerouri consecutive ale lui $\psi_n(x)$, funcţia proprie $\psi_{n+1}(x)$ trebuie să aibă cel puţin un zero. Observaţi faptul că stările legate ale sistemelor unidimensionale sunt nedegenerate şi că funcţiile proprii ale energiei $\psi_n(x)$ pot fi considerate ca fiind reale.

(*Indicaţie* : Din teorema wronskianului şi din ecuaţiile Schrödinger cu valori proprii, satisfăcute de ψ_n şi ψ_{n+1} se obţine, mai întâi, relaţia

$$\left[\psi_n'\psi_{n+1} - \psi_{n+1}'\psi_n\right]_a^b = \frac{2m}{\hbar^2}(E_{n+1} - E_n)\int_a^b \psi_n\psi_{n+1}\,dx .$$

Apoi, se completează demonstraţia luând a şi b ca fiind două zerouri consecutive ale lui ψ_n).

3.10. Fie $H = \mathbf{p}^2/2m + V(\mathbf{r})$ un hamiltonian independent de timp. Demonstraţi că propagatorul $K(\mathbf{r}, t;\ \mathbf{r}', t_0)$, definit prin [3.156], satisface ecuaţia Schrödinger temporală

$$\left[i\hbar\frac{\partial}{\partial t} - H\right]K(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t_0) = 0$$

cu condiţia

$$K(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t_0) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') .$$

3.11. Arătaţi că pachetul de unde undimensional pentru o particulă liberă, $\Psi(x, t)$, din Problema 3.6, poate fi exprimat în funcţie de valoarea sa iniţială $\Psi(x, t_0)$, sub forma

$$\Psi(x, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} K(x, t; x', t_0)\,\Psi(x', t_0)\,dx'$$

unde, "propagatorul" $K(x, t; x', t_0)$ este dat de

$$K(x, t; x', t_0) = \left[\frac{m}{2\pi i\hbar(t - t_0)}\right]^{1/2} \exp\left[\frac{i m(x - x')^2}{2\hbar(t - t_0)}\right]$$

(*Indicaţie* : Folosiţi rezultatul [2.48] care este valabil şi dacă α este pur imaginar, cu condiţia să fie privit ca o limită. Adică, dacă $\alpha = a + ib$, $a > 0$, atunci aceasta este limita în care $a \to 0$.)

3.12. Fie E_n valorile proprii ale energiei stărilor legate ale unui sistem unidimensional şi fie $\psi_n(x)$ funcţiile proprii corespunzătoare. Fie $\Psi(x, t)$ funcţia de undă a sistemului, normată la unitate şi să presupunem că la $t = 0$ aceasta este dată de

$$\Psi(x, t = 0) = \frac{1}{\sqrt{2}}e^{i\alpha_1}\,\psi_1(x) + \frac{1}{\sqrt{3}}e^{i\alpha_2}\,\psi_2(x) + \frac{1}{\sqrt{6}}e^{i\alpha_3}\,\psi_3(x)$$

unde α_i sunt constante.

a) Scrieţi funcţia de undă $\Psi(x, t)$, la momentul t.

b) Găsiţi probabilitatea ca la momentul t, o măsurare a energiei sistemului să producă valoarea E_2.

c) Variază în timp mărimea $\langle x\rangle$? Dar $\langle p_x\rangle$? Dar $E = \langle H\rangle$?

3.13. Demonstraţi ecuaţiile [3.175].

4 EXEMPLE UNIDIMENSIONALE

În acest capitol vom studia câteva probleme simple de mecanică cuantică în cazul unidimensional, cu scopul de a dobândi o oarecare experienţă în lucrul cu ecuaţia Schrödinger şi de a analiza diferite fenomene interesante prezise de teoria cuantică. Problemele unidimensionale sunt de interes nu numai pentru că numeroase situaţii fizice sunt efectiv unidimensionale, dar şi pentru că un număr de probleme mai complicate pot fi reduse la soluţii ale ecuaţiilor similare cu ecuaţia Schrödinger undimensională, aşa cum vom vedea mai târziu în cuprinsul acestei cărţi.

4.1. FORMULE GENERALE

Considerăm o particulă de masă m mişcându-se de-a lungul axei x într-un potenţial independent de timp, $V(x)$. Ecuaţia Schrödinger temporală corespunzătoare acestei mişcări unidimensionale este

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(x,t)=\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}+V(x)\right]\Psi(x,t). \qquad [4.1]$$

Aşa cum am arătat în Cap.3, faptul că potenţialul este independent de timp permite căutarea soluţiilor de stare staţionară pentru [4.1] care au forma

$$\Psi(x,t)=\psi(x)\exp(-\mathrm{i}Et/\hbar) \qquad [4.2]$$

unde E este energia stării staţionare. Soluţia generală a lui [4.1] este o suprapunere arbitrară de stări staţionare [4.2]. Funcţia de undă atemporală $\psi(x)$ este o soluţie a ecuaţiei Schrödinger atemporale

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2\psi(x)}{\mathrm{d}x^2}+V(x)\psi(x)=E\psi(x) \qquad [4.3]$$

care, în cazul unidimensional, este chiar o ecuaţie diferenţială ordinară. Aceasta este ecuaţia pe care o vom rezolva în cele ce urmează pentru câteva forme particulare ale potenţialului $V(x)$.

Să ne amintim, de asemenea, că densitatea de probabilitate asociată unei funcţii de undă $\Psi(x,t)$ este dată de

$$P(x,t)=\left|\Psi(x,t)\right|^2 \qquad [4.4]$$

şi că densitatea curentului de probabilitate corespunzător (sau fluxul de probabilitate) este

$$j(x,t)=\frac{\hbar}{2\,\mathrm{i}m}\left[\Psi^*(x,t)\frac{\partial\Psi(x,t)}{\partial x}-\Psi(x,t)\frac{\partial\Psi^*(x,t)}{\partial x}\right] \qquad [4.5]$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Pentru stările staţionare [4.2] atât P, cât şi j sunt, desigur, independente de timp. În particular, deoarece $|\Psi(x, t)|^2 = |\psi(x)|^2$, densitatea de probabilitate este dată de

$$P(x) = |\psi(x)|^2 . \qquad [4.6]$$

Mai mult, pentru stările staţionare unidimensionale [4.2], ecuaţia [3.39] care exprimă conservarea probabilităţii se reduce la $dj/dx = 0$, astfel încât densitatea curentului de probabilitate

$$j = \frac{\hbar}{2im}\left[\psi^*(x)\frac{d\psi(x)}{dx} - \psi(x)\frac{d\psi^*(x)}{dx}\right] \qquad [4.7]$$

este independentă şi de x.

4.2. PARTICULA LIBERĂ

Să începem prin a considera cel mai simplu caz, şi anume cel al unui potenţial constant: $V(x) = V_0$. În acest caz, forţa care acţionează asupra particulei, $F(x) = -dV/dx$, se anulează, astfel încât particula este liberă. Fără a pierde din generalitate, putem lua constanta V_0 egală cu zero, deoarece adunarea unei mărimi constante la energia potenţială deplasează numai valorile proprii ale energiei din ecuaţia Schrödinger [4.3] cu acea mărime, nemodificând funcţiile proprii $\psi(x)$ (v. problema 3.8).

Trebuie, deci, să rezolvăm ecuaţia Schrödinger atemporală

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = E\psi(x) . \qquad [4.8]$$

Scriind

$$k = \left(\frac{2m}{\hbar^2}E\right)^{1/2} \qquad [4.9]$$

observăm că cele două soluţii liniar independente ale [4.8] sunt $\exp(ikx)$ şi $\exp(-ikx)$ sau, echivalent, perechea de soluţii reale $\sin kx$ şi $\cos kx$. Soluţia generală a ecuaţiei [4.8] este, deci, combinaţia liniară

$$\psi(x) = Ae^{ik\cdot x} + Be^{-ik\cdot x} \qquad [4.10]$$

unde A şi B sunt constante arbitrare. Pentru ca o soluţie să fie fizic acceptabilă, în mod evident mărimea k nu poate avea o componentă imaginară, caz în care $\psi(x)$ ar creşte exponenţial la una dintre limitele $x = -\infty$ sau $x = +\infty$, ori posibil la ambele limite. Deoarece $E = \hbar^2k^2/2m$, trebuie să avem, deci, $E \geq 0$, ceea ce confirmă afirmaţia făcută în secţiunea 3.6, că energia nu poate rămâne mai joasă decât potenţialul (aici $V = 0$) pe tot intervalul $(-\infty, +\infty)$. Deoarece este permisă orice valoare ne-negativă a lui E, spectrul energetic este *continuu*, extinzându-se de la $E = 0$ la $E = +\infty$. Evident, acest fapt nu este surprinzător, deoarece E este energia cinetică a particulei libere. Să notăm faptul că fiecare valoare proprie pozitivă a energiei este *dublu degenerată* pentru că există două funcţii proprii liniar independente, $\exp(ikx)$ şi $\exp(-ikx)$, corespunzătoare aceleaşi energii pozitive $E = \hbar^2k^2/2m$. Remarcăm, de asemenea, că soluţiile fundamentale ale [4.8] pot fi scrise sub forma

$$\psi_{k_x}(x) = C\exp(ik_x x) \qquad [4.11a]$$

sau

$$\Psi_{p_x}(x) = C\exp(\mathrm{i}\,p_x x/\hbar) \qquad [4.11b]$$

unde C este o constantă, iar $k_x = \pm k$ şi $p_x = \hbar k_x$ este impulsul particulei, de mărime $p = |p_x| = \hbar k$.

Funcţiile proprii ale impulsului

Funcţiile [4.11] nu sunt doar funcţii proprii ale hamiltonianului pentru o particulă liberă $p_{op}^2/2m = -(\hbar^2/2m)\partial^2/\partial x^2$ corespunzătoare energiei $E = p^2/2m = \hbar^2 k^2/2m$, ele sunt, de asemenea, *funcţii proprii ale impulsului*, adică funcţii proprii ale operatorului impuls $p_{op} = -\mathrm{i}\hbar\,\partial/\partial x$. Într-adevăr, ecuaţia cu valori proprii pentru operatorul impuls se scrie

$$-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial x}\Psi_{p_x}(x) = p_x\Psi_{p_x}(x) \qquad [4.12]$$

şi se observă imediat că funcţiile [4.11] sunt soluţii ale acestei ecuaţii. Valorile proprii $p_x = \hbar k_x$ trebuie să fie reale, astfel încât funcţiile proprii [4.11] rămân finite, când x tinde către $+\infty$ sau $-\infty$. Deoarece aceasta este singura constrângere asupra lui p_x, spectrul operatorului p_{op} este *continuu*, extinzându-se de la $-\infty$ la $+\infty$. Să notăm că cele două funcţii $\exp(\mathrm{i}kx)$ şi $\exp(-\mathrm{i}kx)$ - funcţii proprii ale hamiltonianului particulei libere corespunzătoare aceleiaşi energii $E = \hbar^2 k^2/2m$ - sunt funcţii proprii ale operatorului impuls, p_{op}, corespunzătoare celor două valori diferite, $p_x = \hbar k$, respectiv $p_x = -\hbar k$. În final, să remarcăm că, în conformitate cu analiza Fourier din paragraful 2.4, orice funcţie de undă fizic admisibilă $\Psi(x, t)$ poate fi exprimată ca o suprapunere de funcţii proprii [4.11] ale impulsului.

Interpretarea fizică a soluţiilor particulei libere

Să revenim la soluţia generală [4.10] a ecuaţiei Schrödinger pentru o particulă liberă [4.8]. Substituind [4.10] în [4.2], găsim că o stare staţionară de energie $E > 0$ pentru o particulă liberă are forma generală

$$\Psi(x,t) = (A\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}kx} + B\,\mathrm{e}^{-\mathrm{i}kx})\,\mathrm{e}^{-\mathrm{i}Et/\hbar} = A\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}(kx-\omega t)} + B\,\mathrm{e}^{-\mathrm{i}(kx+\omega t)} \qquad [4.13]$$

unde $\omega = E/\hbar$ este pulsaţia.

Pentru a interpreta fizic funcţia de undă [4.13], să considerăm câteva cazuri particulare. Dacă luăm în [4.13] $B = 0$, funcţia de undă rezultată este *unda plană*.

$$\Psi(x,t) = A\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}(kx-\omega t)} \qquad [4.14]$$

care, cum am văzut în Cap.2, este asociată unei particule libere de masă m, mişcându-se de-a lungul axei x, în sensul pozitiv, cu un impuls definit de mărime $p = \hbar k$ (astfel încât $p_x = \hbar k$) şi energie corespunzătoare $E = p^2/2m = \hbar^2 k^2/2m$. Această undă plană are pulsaţia $\omega = E/\hbar = \hbar k^2/2m$ şi numărul de undă $k = p/\hbar = 2\pi/\lambda$, unde λ este lungimea de undă de Broglie a particulei. Aceasta reprezintă o vibraţie *deplasându-se* în sensul pozitiv al axei x cu viteza de fază $v_{ph} = \omega/k = \hbar k/2m$. Amintim că viteza $v = p/m = \hbar k/m$ a particulei *nu* este egală cu viteza de fază v_{ph}, ci este egală cu viteza de grup $v_g = \mathrm{d}\omega/\mathrm{d}k$ a pachetului de unde format prin suprapunerea undelor plane de diferite numere de undă.

Densitatea de probabilitate corespunzătoare undei plane [4.14] este

$$P = |\Psi(x,t)|^2 = |A|^2. \qquad [4.15]$$

Această densitate de probabilitate nu este independentă doar de timp (ca pentru orice stare staţionară), ci este independentă şi de variabila x, astfel încât poziţia particulei pe axa x este complet necunoscută. Acest lucru este în acord cu relaţia lui Heisenberg de nedeterminare [2.70], care presupune că o particulă mişcându-se de-a lungul axei x cu un impuls perfect definit ($\Delta p_x = 0$) nu poate fi localizată de-a lungul acestei axe ($\Delta x = \infty$). Astfel, putem considera unda plană [4.14] ca reprezentând situaţia ideală a unei particule de impuls perfect cunoscut, mişcându-se undeva într-un fascicul de lungime infinită.

Folosind [4.7], cu $\psi(x) = A\exp(ikx)$, găsim că densitatea de probabilitate corespunzătoare undei plane [4.14] este dată de

$$j = \frac{\hbar}{2im}(A^* e^{-ikx} A\, ike^{ikx} - A e^{ikx} A^*(-ik) e^{-ikx}) =$$

$$= \frac{\hbar k}{m}|A|^2 = \frac{p}{m}|A|^2 = v|A|^2 \qquad [4.16]$$

şi este independentă de x şi de t, în acord cu rezultatul general obţinut la sfârşitul paragrafului 4.1 pentru stările staţionare unidimensionale. De asemenea, este interesant de observat faptul că, folosind [4.15], putem să rescriem [4.16] sub forma $j = vP$. Această relaţie este aceeaşi cu cea dintre flux, viteză şi densitate din hidrodinamica clasică. În particular, dacă densitatea de probabilitate P este egală cu unu (adică de o particulă pe unitatea de lungime), probabilitatea în unitatea de timp ca particula să treacă prin punctul x în direcţia crescătoare a lui x este egală cu viteza sa v, aşa cum ne aşteptăm.

Un alt caz particular al ecuaţiei [4.13] se obţine punând $A = 0$. Aceasta conduce la unda plană

$$\Psi(x,t) = Be^{-i(kx+\omega t)} \qquad [4.17]$$

Densitatea de probabilitate corespunzătoare este

$$P = |\Psi(x,t)|^2 = |B|^2 \qquad [4.18]$$

iar densitatea curentului de probabilitate, obţinută din [4.7] cu $\psi(x) = B\exp(-ikx)$, este

$$j = -\frac{\hbar k}{m}|B|^2 = -\frac{p}{m}|B|^2 = -v|B|^2 \qquad [4.19]$$

Astfel, unda plană [4.17] corespunde unei oscilaţii de număr de undă $k = p/\hbar$ şi pulsaţie $\omega = E/\hbar = \hbar k^2/2m$, propagându-se în direcţia *negativă* a lui x cu o viteză de fază $v_{ph} = \omega/k = \hbar k/2m$. Aceasta este asociată cu o particulă liberă mişcându-se de-a lungul axei x, în sens negativ, cu un impuls bine definit, de modul $p = mv = \hbar k$ (adică, $p_x = -\hbar k$) şi o energie dată $E = p^2/2m = \hbar^2k^2/2m$, dar a cărei poziţie pe axa x este complet necunoscută.

Din ecuaţia [4.13] se obţin alte două cazuri particulare interesante, alegând $A = B$, sau $A = -B$. Dacă luăm mai întâi $A = B$, astfel încât adunăm două unde plane propagându-se în sensuri opuse, cu amplitudini egale, funcţia de undă [4.13] devine

$$\Psi(x,t) = A(e^{ikx} + e^{-ikx})e^{-i\omega t} = Ce^{-i\omega t}\cos kx \qquad [4.20]$$

unde $C = 2A$. Spre deosebire de undele care se propagă [4.14] şi [4.17], aceasta este o *undă staţionară* ale cărei noduri sunt fixe în spaţiu la valorile

$$x_n = \pm\left(\frac{\pi}{2} + n\pi\right)\Big/k, \qquad n = 0,1,2,\ldots \qquad [4.21]$$

pentru care cos kx se anulează. Densitatea de probabilitate asociată funcţiei de undă [4.20] este

$$P = |\Psi(x,t)|^2 = |C|^2 \cos^2 kx \qquad [4.22]$$

iar din [4.7], cu $\psi(x) = C \cos kx$, fluxul de probabilitate corespunzător este dat de

$$j = \frac{\hbar}{2im}(-C^* \cos kx\, Ck \sin kx + C \cos kx\, C^* k \sin kx) = 0. \qquad [4.23]$$

Mai general, fluxul de probabilitate [4.7] se anulează pentru orice funcţie $\psi(x)$ care este reală, până la o constantă multiplicativă. În cazul de faţă, rezultatul din [4.23] este uşor de înţeles, deoarece fluxul de probabilitate $v|A|^2$ asociat undei plane $A \exp[i(kx - \omega t)]$ este anulat de fluxul de probabilitate $-v|A|^2$ corespunzător undei plane $A \exp[-i(kx + \omega t)]$; probabilitatea netă în unitatea de timp ca particula să treacă prin punctul x este, deci, zero. Prin urmare, putem să asociem unda staţionară [4.20] cu o particulă liberă care se mişcă de-a lungul axei x cu un impuls de modul $p = \hbar k$ cunoscut exact, dar al cărui sens este necunoscut.

De asemenea, este important de evidenţiat faptul că densitatea de probabilitate [4.22] se anulează în punctele x_n date de [4.21], astfel încât o particulă liberă în starea descrisă de funcţia de undă [4.20] nu poate fi găsită niciodată în aceste puncte. Evident, este vorba de un efect de interferenţă dintre două unde plane în propagare din care a fost constituită unda staţionară [4.20]; aceasta se datorează în totalitate proprietăţilor undei asociate particulei.

Dacă luăm $A = -B$ în ecuaţia [4.13] vom obţine o altă undă staţionară, şi anume

$$\Psi(x,t) = A(e^{ikx} - e^{-ikx})e^{-i\omega t} = D e^{-i\omega t} \sin kx, \qquad D = 2iA \qquad [4.24]$$

cu proprietăţi similare celor discutate mai sus pentru unda staţionară [4.20]. În particular, fluxul de probabilitate asociat funcţiei de undă [4.24] este egal cu zero, iar densitatea de probabilitate

$$P = |D|^2 \sin^2 kx \qquad [4.25]$$

se anulează în punctele $x_n = \pm n\pi/k$ ($n = 0, 1, 2, \ldots$) pentru care $\sin kx = 0$.

Să ne întoarcem, acum, la cazul general al stării staţionare [4.13] pentru o particulă liberă, stare care reprezintă suprapunerea a două unde plane care se propagă în sensuri opuse de-a lungul axei x, ambele cu viteza de fază $v_{ph} = \omega/k = \hbar k/2m$ şi cu amplitudinile A, respectiv, B. Densitatea de probabilitate corespunzătoare funcţiei de undă [4.13] se obţine imediat prin efectuarea substituţiei [4.10] în [4.6]; aceasta este dată de

$$P = |A|^2 + |B|^2 + (AB^* e^{2ikx} + A^* B e^{-2ikx}) \qquad [4.26]$$

şi prezintă efectele de interferenţă ale celor două unde plane. Folosind [4.7] şi [4.10], găsim, de asemenea, că densitatea curentului de probabilitate asociată funcţiei de undă [4.13] este dată de

$$j = v\left[|A|^2 - |B|^2\right] \qquad [4.27]$$

care, cum era de aşteptat, este chiar suma densităţilor curentului de probabilitate [4.16] şi [4.19].

"Normarea" funcţiei de undă a particulei libere

Deoarece integrala

$$I = \int_{-\infty}^{+\infty} |A e^{ikx} + B e^{-ikx}|^2 \, dx \qquad [4.28]$$

este infinită pentru orice valoare a lui A şi B (evident, cu excepţia $A = B = 0$), funcţia de undă [4.10] a particulei libere şi funcţiile proprii ale impulsului nu pot satisface condiţia de normare

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(x)|^2 \, dx = 1. \qquad [4.29]$$

Aşa cum am evidenţiat în Cap.2, pentru funcţiile de undă de acest tip, care nu sunt de pătrat integrabile, putem vorbi doar de *probabilităţi relative*. Aceasta ne va fi suficient în tratarea exemplelor din acest capitol, care implică astfel de funcţii proprii corespunzătoare unor valori proprii continue şi care rămân finite la distanţe mari. Cu toate acestea, este de dorit, adesea, de a fi capabili a trata aceste funcţii proprii în aceeaşi manieră ca funcţiile de pătrat integrabile corespunzătoare valorilor proprii discrete. Există multe căi de a face acest lucru. De exemplu, putem recunoaşte că impulsul particulei nu este cunoscut niciodată precis, şi să lucrăm cu pachete de unde. Oricum, această abordare este incomodă şi ne împiedică să folosim funcţii de undă simple şi convenabile, cum ar fi unda plană $\exp(ikx)$, care este idealizarea unui pachet de unde larg, de pătrat integrabil.

O altă cale este cea de a "norma" asemenea funcţii de undă într-o manieră diferită de cea dată de [4.29]. În particular, putem introduce particula într-o cutie (în cazul nostru, o cutie "unidimensională" de lungime L) pe pereţii căreia funcţia de undă a particulei trebuie să satisfacă condiţiile la limită. Pentru a ilustra această procedură de *"normare în cutie"*, să considerăm funcţiile proprii ale impulsului (undele plane) date de [4.11.*a*). În acest caz, este convenabil să impunem ca aceste funcţii de undă să satisfacă *condiţii de periodicitate* la pereţi, astfel încât $\psi_{k_x}(x + L) = \psi_{k_x}(x)$. Datorită acestei condiţii de periodicitate, k_x nu mai este o mărime reală arbitrară, ci se restrânge la valorile

$$k_x = \frac{2\pi}{L} n, \qquad n = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots \qquad [4.30]$$

Ca rezultat, spectrul de valori proprii ale energiei, din ecuaţia Schrödinger [4.8], devine discret

$$E_n = \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m} = \frac{2\pi^2 \hbar^2}{mL^2} n^2 \qquad [4.31]$$

fiecare valoare proprie (cu excepţia $E = 0$) fiind dublu degenerată. Să notăm că dacă L creşte, distanţa dintre nivelele energetice succesive scade, astfel încât, pentru o "cutie" macroscopică, spectrul este practic continuu. Funcţiile proprii ale impulsului [4.11a] pot fi normate acum, impunând ca, în "cutia" de bază $(0, L)$ sau $(-L/2, +L/2)$ de latură L,

$$\int_{-L/2}^{+L/2} |\psi_{k_x}(x)|^2 \, dx = 1 \qquad [4.32]$$

astfel încât $|C|^2 = L^{-1}$. Alegând faza arbitrară a constantei de normare C ca fiind zero, avem $C = L^{-1/2}$, iar funcţiile proprii normate ale impulsului [4.11a] vor fi date de

$$\psi_{k_x}(x) = L^{-1/2} \exp(ik_x x) \qquad [4.33]$$

Observăm că aceste funcţii proprii sunt *ortonormate*, deoarece

$$\int_{-L/2}^{+L/2} \psi_{k'_x}^*(x) \psi_{k_x}(x) \, dx = L^{-1} \int_{-L/2}^{+L/2} \exp[i(k_x - k'_x)x] \, dx = \delta_{k_x k'_x} \qquad [4.34]$$

unde am utilizat condiţia de periodicitate exprimată prin [4.30]. Remarcăm, de asemenea, că funcţiile proprii ale impulsului [4.11] nu pot fi normate prin alegerea unei cutii cu pereţi impenetrabili (rigizi), deoarece aceste funcţii proprii nu se anulează niciodată şi niciunde, prin urmare nu pot exista într-o asemenea cutie.

În locul normării în cutie cu condiţii periodice pe frontieră, putem folosi funcţia delta Dirac (discutată în Anexa A), punând condiţia de *normare la o funcţie delta* similară cu cea dată de [4.34], care permite funcţiilor proprii ale impulsului [4.11a] să îşi păstreze forma pe toată axa x, pentru toate valorile reale ale lui k_x. Într-adevăr, folosind ecuaţia [A.18] din Anexa A, avem

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left[\mathrm{i}(k_x - k'_x)\,x\right] \mathrm{d}x = 2\pi\,\delta(k_x - k'_x)\,. \qquad [4.35]$$

Luând zero faza arbitrară a constantei de normare C din [4.11a], observăm că dacă alegem $C = (2\pi)^{-1/2}$, funcţiile proprii ale impulsului

$$\psi_{k_x}(x) = (2\pi)^{-1/2} \exp(\mathrm{i}k_x x) \qquad [4.36]$$

satisfac condiţia de ortonormare

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*_{k'_x}(x)\,\psi_{k_x}(x)\,\mathrm{d}x = \delta(k_x - k'_x) \qquad [4.37]$$

Cu ajutorul lui [A.18] observăm, de asemenea, că funcţiile de undă [4.36] satisfac *relaţia de închidere*

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*_{k_x}(x')\,\psi_{k_x}(x)\,\mathrm{d}k_x = \delta(x - x')\,. \qquad [4.38]$$

O relaţie similară poate fi stabilită, de asemenea, în limita lui L mare, pentru funcţiile proprii ale impulsului [4.33] care satisfac normarea în cutie cu condiţii periodice la limită (Problema 4.1).

Condiţia de normare exprimată prin [4.37] se numeşte adesea *normarea în scara lui k*. Mai pot fi utilizate şi alte normări la funcţia delta pentru funcţiile de undă aparţinând spectrului continuu. De exemplu, funcţiile proprii ale impulsului

$$\psi_{p_x}(x) = (2\pi\hbar)^{-1/2} \exp(\mathrm{i}p_x x/\hbar) \qquad [4.39]$$

sunt astfel încât

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*_{p'_x}(x)\,\psi_{p_x}(x)\,\mathrm{d}x = \delta(p_x - p'_x) \qquad [4.40]$$

iar această normare se numeşte *normare în scara lui p*. O altă normare utilizată frecvent, numită normarea în scara energiei, constituie subiectul Problemei 4.2.

4.3. TREAPTA DE POTENŢIAL

Exemplul nostru următor este cel al unei particule mişcându-se într-un potenţial $V(x)$ care are forma unei bariere de potenţial infinit largă (v. Fig. 4.1.(*a*)). Pe măsură ce ne îndreptăm către stânga, potenţialul tinde către valoarea constantă zero, în timp ce pe măsură ce ne îndreptăm către dreapta, aceasta tinde către valoarea constantă $V_0 > 0$. În Fig. 4.1.(*a*) am indicat, de asemenea, două valori ale energiei totale E a particulei. Conform mecanicii clasice, o particulă incidentă dinspre stânga cu o energie $E < V_0$ va fi *reflectată* întotdeauna în *punctul de întoarcere* x_0, unde energia sa cinetică se anulează. Deci, regiunea din dreapta lui x_0 este clasic interzisă pentru această particulă. Pe de altă parte, după mecanica clasică, o particulă incidentă dinspre stânga cu o energie $E > V_0$ nu va fi niciodată reflectată, ci va fi întotdeauna *transmisă*.

Să studiem acum această problemă utilizând mecanica cuantică. Deoarece potenţialul este independent de timp, mişcarea unei particule de energie E este descrisă de funcţia de undă $\Psi(x, t) = \psi(x) \exp(-\mathrm{i}Et/\hbar)$, unde $\psi(x)$ este o soluţie a ecuaţiei

Schrödinger atemporale [4.3]. Pentru a simplifica problema, vom înlocui potenţialul lent variabil din Fig.4.1.(*a*) prin *potenţialul treaptă* din Fig. 4.1.(*b*). Să observăm faptul că am ales punctul de întoarcere x_0 situat chiar în origine, astfel încât

$$V(x) = \begin{cases} 0, & x < 0 \\ V_0, & x > 0. \end{cases} \qquad [4.41]$$

Este evident faptul că această treaptă de potenţial este o idealizare a potenţialelor de forma arătată în Fig. 4.1.(*a*). Ea reprezintă cel mai simplu exemplu de potenţial *constant pe porţiuni* care este îmbinat din porţiuni constante în domenii adiacente ale axei x. Alte exemple asemănătoare vor fi discutate în acest capitol, mai departe.

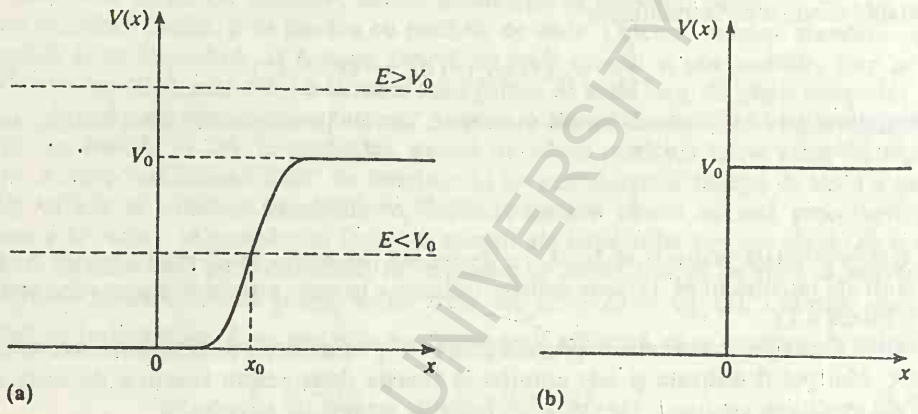


Fig. 4.1. (*a*) O barieră de potenţial $V(x)$ variind lent, infinit largă, tinzând către zero spre stânga şi către valoarea constantă $V_0 > 0$ spre dreapta. Prin linii punctate sunt indicate două valori ale energiei totale a particulei, corespunzând cazurilor $E < V_0$ şi $E > V_0$. Când $E < V_0$, există punctul de întoarcere clasic în $x = x_0$, unde $E = V(x_0)$. (*b*) Treapta de potenţial [4.41].

Înainte de a rezolva ecuaţia Schrödinger atemporală [4.3] pentru treapta de potenţial [4.41], să ne amintim de discuţia noastră din secţiunea 3.6 conform căreia energia totală E nu poate fi mai joasă decât minimul absolut al potenţialului. Astfel, pentru treapta de potenţial [4.41], când $E < 0$, soluţia ecuaţiei Schrödinger nu este acceptabilă. În cele ce urmează, vom studia succesiv cele două cazuri $0 < E < V_0$ şi $E > V_0$.

Cazul 1. $0 < E < V_0$

Deoarece potenţialul treaptă [4.41] este astfel încât $V(x) = 0$, pentru $x < 0$ şi $V(x) = V_0 > E$, pentru $x > 0$, ecuaţia Schrödinger [4.3] devine, în acest caz,

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + k^2\psi(x) = 0, \qquad k = \left(\frac{2m}{\hbar^2}E\right)^{1/2}, \qquad x < 0 \qquad [4.42a]$$

şi

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} - \kappa^2\psi(x) = 0, \qquad \kappa = \left[\frac{2m}{\hbar^2}(V_0 - E)\right]^{1/2}, \qquad x > 0. \qquad [4.42b]$$

BCU IAŞI - CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Ecuaţia [4.42a], valabilă pentru $x < 0$, descrie mişcarea unei particule libere de număr de undă k. Soluţia sa generală este

$$\psi(x) = A\,e^{ikx} + B\,e^{-ikx}, \quad x < 0 \qquad [4.43a]$$

unde A şi B sunt constante arbitrare. A doua ecuaţie, [4.42b], valabilă pentru $x > 0$, are soluţia generală

$$\psi(x) = C\,e^{\kappa x} + D\,e^{-\kappa x}, \quad x > 0 \qquad [4.43b]$$

unde C şi D sunt constante arbitrare.

Din discuţia din secţiunea 3.6 urmează că pentru a fi o soluţie acceptabilă a ecuaţiei Schrödinger [4.3], funcţia proprie $\psi(x)$ şi derivata ei de ordinul întâi, $d\psi(x)/dx$, trebuie să fie *finite* şi *continue* pentru toate valorile lui x. Dacă $C \neq 0$, este evident faptul că funcţia proprie $\psi(x)$ dată de [4.43b], pentru $x > 0$, nu va rămâne finită în limita $x \to +\infty$, deoarece $\exp(\kappa x)$ este nemărginită, în această limită. Pentru a preîntâmpina această comportare inacceptabilă, trebuie să alegem constanta $C = 0$, astfel încât, pentru $x > 0$, funcţia proprie $\psi(x)$ este dată de $\psi(x) = D\exp(-\kappa x)$. Deci, avem

$$\psi(x) = \begin{cases} A\,e^{ikx} + B\,e^{-ikx}, & x < 0 \qquad [4.44a] \\ D\,e^{-\kappa x}, & x > 0 \qquad [4.44b] \end{cases}$$

şi observăm că, deoarece, pentru $x > 0$, una din cele două soluţii liniar independente a fost exclusă, valorile proprii ale energiei, pentru $0 < E < V_0$ sunt nedegenerate.

În continuare, să luăm în considerare punctul de discontinuitate al potenţialului la $x = 0$. Ne amintim din secţiunea 3.1 că existenţa discontinuităţilor de speţa întâi (adică, salturi finite) ale potenţialului nu modifică condiţiile de continuitate impuse funcţiei $\psi(x)$ şi derivatei sale, $d\psi(x)/dx$. Într-adevăr, din ecuaţia Schrödinger [4.3] se observă că la o discontinuitate finită a potenţialului, derivata de *ordinul doi*, $d^2\psi(x)/dx^2$, va prezenta un salt finit, dar integrala lui $d^2\psi(x)/dx^2$ rămâne continuă, astfel încât $d\psi(x)/dx$ şi deci, $\psi(x)$ sunt continue peste tot. Aceasta înseamnă că la $x = 0$, soluţiile [4.44a] şi [4.44b] trebuie să se unească "neted" de aşa manieră încât $\psi(x)$ şi $d\psi(x)/dx$ să fie continue. Condiţia ca $\psi(x)$ să fie continuă la $x = 0$, conduce la relaţia

$$A + B = D \qquad [4.45a]$$

în timp ce condiţia ca $d\psi(x)/dx$ să fie continuă la $x = 0$ conduce la

$$ik(A - B) = -\kappa D. \qquad [4.45b]$$

Din ecuaţiile [4.45], deducem că

$$A = \frac{1 + i\kappa/k}{2} D, \qquad B = \frac{1 - i\kappa/k}{2} D. \qquad [4.46]$$

astfel încât soluţia $\psi(x)$ a ecuaţiei Schrödinger [4.42] este dată de ecuaţiile [4.44], cu A şi B în funcţie de D, din [4.46]. Să mai observăm faptul că, deoarece partea oscilatorie [4.44a] a lui $\psi(x)$ poate fi unită neted cu partea sa exponenţială [4.44b], pentru toate valorile lui E cuprinse între 0 şi V_0, spectrul este *continuu*. Constanta rămasă D poate fi determinată prin "normarea" funcţiei proprii $\psi(x)$, dar aceasta nu se va cere în cele ce urmează. De asemenea, remarcăm faptul că, deoarece mărimea

$$\frac{B}{A} = \frac{1 - i\kappa/k}{1 + i\kappa/k} = \frac{1 - i(V_0/E - 1)^{1/2}}{1 + i(V_0/E - 1)^{1/2}} \qquad [4.47]$$

este de modul unu, ea mai poate fi scrisă sub forma

$$\frac{B}{A} = e^{i\alpha}, \qquad \alpha = 2\ \mathrm{tg}^{-1}\left[-\left(\frac{V_0}{E} - 1\right)^{1/2}\right] \qquad [4.48]$$

în timp ce

$$\frac{D}{A} = \frac{2}{1 + i\kappa / k} = \frac{2}{1 + i(V_0 / E - 1)^{1/2}} = 1 + e^{i\alpha}. \qquad [4.49]$$

Deci, funcţia proprie [4.44] poate fi rescrisă în funcţie de constanta A, sub forma

$$\psi(x) = \begin{cases} A\, e^{i\alpha/2} \cos\left(kx - \frac{\alpha}{2}\right), & x < 0 \qquad [4.50a] \\ 2A\, e^{i\alpha/2} \cos\frac{\alpha}{2}\, e^{-kx}, & x > 0 \qquad [4.50b] \end{cases}$$

şi se vede că este reală, până la o constantă multplicativă. Ca un exemplu, funcţia proprie [4.50], cu $A = 2^{-1} \exp(-i\alpha/2)$, este prezentată în fig. 4.2, pentru cazul $\alpha = -\pi/3$, care corespunde lui $E = 0{,}75\ V_0$.

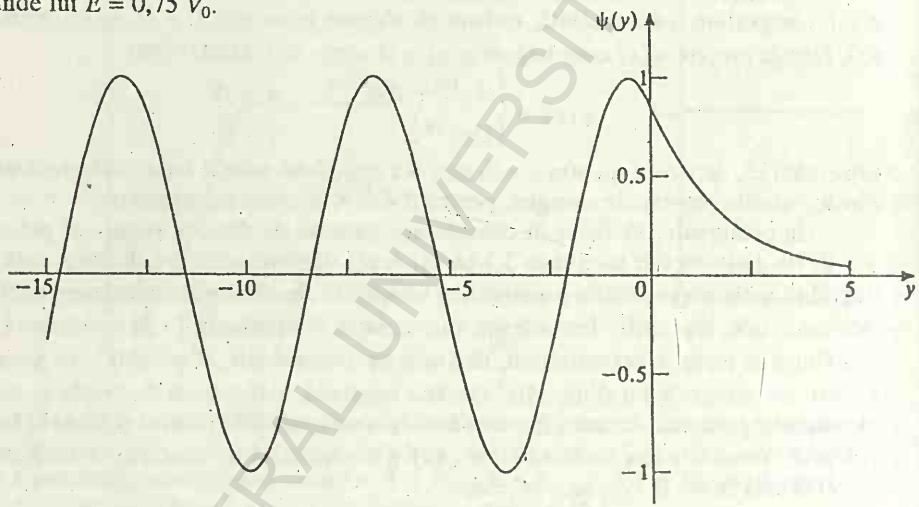


Fig. 4.2. Funcţia proprie ψ dată de ecuaţia [4.50], cu $A = 2^{-1} \exp(-i\alpha/2)$, ca funcţie de variabila $y = kx$, pentru cazul $\alpha = -\pi/3$, corespunzând unei energii a particulei incidente $E = 0{,}75V_0$.

Soluţia $\psi(x)$ poate fi interpretată imediat după cum urmează. Să considerăm, mai întâi, regiunea $x < 0$ şi să revenim la ecuaţia [4.44a]. În secţiunea 4.2, am văzut că funcţiile $\exp(ikx)$ şi $\exp(-ikx)$ înmulţite cu factorul $\exp(-iEt/\hbar)$ reprezintă unde plane mişcându-se către dreapta şi, respectiv, către stânga. Mai mult, densitatea curentului de probabilitate corespunzătoare funcţiei de undă [4.44a] este dată de (v. [4,27])

$$j = v[|A|^2 - |B|^2], \qquad x < 0 \qquad [4.51]$$

unde $v = \hbar k/m$ este mărimea vitezei particulei. Primul termen $A \exp(ikx)$, în zona $x < 0$, corespunde, deci, unei unde plane *incidente* de amplitudine A şi care vine dinspre stânga către potenţialul treaptă, în timp ce al doilea termen $B\exp(-ikx)$, corespunde unei unde plane *reflectate* de amplitudine B. *Coeficientul de reflexie* R se defineşte ca raportul dintre intensitatea densităţii curentului de probabilitate reflectat ($v|B|^2$) şi intensitatea densităţii curentului de probabilitate incident ($v|A|^2$). Astfel,

$$R = \frac{v|B|^2}{v|A|^2} = \frac{|B|^2}{|A|^2} \qquad [4.52]$$

şi se observă că mărimea R este, de asemenea, egală cu raportul dintre intensitatea unei reflectate şi cea a undei incidente.

Observăm că R este independent de normarea absolută a funcţiei de undă $\psi(x)$. Acum, din [4.48], avem $|A|^2 = |B|^2$, astfel încât $R = 1$ şi reflexia este *totală*. Acest rezultat este în concordanţă cu predicţia mecanicii clasice, conform căreia toate particulele cu energia totală $E < V_0$ sunt reflectate de treapta de potenţial. Cu toate acestea, din [4.6] şi [4.50a] observăm că la stânga barierei, densitatea de probabilitate

$$P(x) = 4|A|^2 \cos^2\left(kx - \frac{\alpha}{2}\right), \qquad x < 0 \qquad [4.53]$$

prezintă o comportare oscilatorie, care este un efect cuantic pur de interferenţă dintre undele incidentă şi reflectată.

Deoarece $|A|^2 = |B|^2$, densitatea curentului de probabilitate [4.51] se anulează, pentru $x < 0$. Prin înlocuirea expresiei lui $\psi(x)$, dată de [4.44b], în dreapta ecuaţiei [4.7], se verifică imediat că pentru $x > 0$, $j = 0$. De aceea, nu există nici un curent net nicăieri şi, deci, nici un impuls net în starea [4.44]. Acest rezultat ar fi putut fi prevăzut, în mod direct, privind cu atenţie la expresia [4.50] a funcţiei de undă. Într-adevăr, aşa cum am remarcat deja în secţiunea 4.2, densitatea curentului de probabilitate [4.7] se anulează pentru orice funcţie $\psi(x)$ care este reală până la o constantă multiplicativă.

Să examinăm, acum, mai în detaliu, funcţia proprie $\psi(x)$ în regiunea $x > 0$, aşa cum este dată de [4.44b]. Caracteristica interesantă este aceea că această funcţie *nu se anulează* în această regiune. Astfel, folosind [4.6] şi [4.44b], găsim că densitatea de probabilitate, din dreapta treptei de potenţial, este dată de

$$P(x) = |D|^2 e^{-2\kappa\alpha}, \qquad x > 0. \qquad [4.54]$$

Cu toate că această expresie descreşte rapid odată cu creşterea lui x, *există o probabilitate finită de a găsi particula în zona clasic interzisă* $x > 0$. Acest fenomen în mod flagrant neclasic de *penetrare a barierei* este de cea mai mare importanţă în înţelegerea diverselor fenomene din fizica cuantică, fiind ilustrat în secţiunile următoare. În cazul de faţă, totuşi, proprietatea ondulatorie de penetrare într-o zonă clasic exclusă nu poate fi demonstrată experimental. Într-adevăr, pentru a observa particula în regiunea $x > 0$, aceasta trebuie să fie localizată în interiorul unei lungimi de ordinul $\Delta x \cong \kappa^{-1}$, pentru care probabilitatea [4.54] este apreciabilă. Ca rezultat, incertitudinea impulsului va fi dată de o mărime

$$\Delta p_x \geq \frac{\hbar}{\Delta x} \cong \hbar\kappa = [2m(V_0 - E)]^{1/2} \qquad [4.55]$$

iar incertitudinea energiei, printr-o mărime

$$\Delta E = \frac{(\Delta p_x)^2}{2m} \geq V_0 - E \qquad [4.56]$$

astfel încât nu va fi posibil a se stabili cu certitudine faptul că energia totală a particulei, E, este mai mică decât V_0.

Este interesant de examinat cazul limită al unei bariere de potenţial infinite, adică $V_0 \to \infty$ (energia E fiind păstrată constantă). Atunci, $\kappa \to \infty$, iar din [4.44b] se vede că $\psi(x) \to 0$, în regiunea clasic interzisă, $x > 0$. De asemenea, din [4.47] - [4.49], deducem că

$$\lim_{V_0 \to \infty} \frac{B}{A} = -1, \qquad \lim_{V_0 \to \infty} \frac{D}{A} = 0 \qquad [4.57]$$

astfel încât, atunci când $V_0 \to \infty$, avem $B = -A$ şi $D = 0$. Funcţia de undă [4.44] devine, deci, în acest caz

$$\psi(x) = \begin{cases} A\,(e^{ikx} - e^{-ikx}), & x < 0 \\ 0, & x > 0 \end{cases} \qquad [4.58]$$

Astfel, pentru o barieră infinită, funcţia de undă se anulează la barieră (pentru $x = 0$) şi dincolo de ea (pentru $x > 0$), în conformitate cu discuţia din secţiunea 3.6. Remarcăm, de asemenea, că în punctul $x = 0$, unde potenţialul efectuează un salt infinit, panta funcţiei de undă [4.58] se schimbă brusc de la o valoare finită $2ikA$ la zero. Să notăm faptul că această discontinuitate a pantei nu este în contradicţie cu condiţia de racordare "netedă" (care cere ca ambele funcţii $\psi(x)$ şi $d\psi(x)/dx$ să fie continue) care este valabilă doar când potenţialul este ori continuu, ori prezintă salturi *finite*.

Cazul 2. $E > V_0$

Să revenim acum la treptele constante de potenţial şi să considerăm, cazul pentru care energia totală E depăşeşte valoarea V_0. În acest caz, ecuaţia Schrödinger [4.3] devine

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + k^2\psi(x) = 0, \qquad k = \left(\frac{2m}{\hbar^2}E\right)^{1/2}, \qquad x < 0 \qquad [4.59a]$$

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + k'^2\psi(x) = 0, \qquad k' = \left[\frac{2m}{\hbar^2}(E - V_0)\right]^{1/2}, \qquad x > 0 \qquad [4.59b]$$

şi se rezolvă cu uşurinţă, rezultând

$$\psi(x) = \begin{cases} Ae^{ikx} + Be^{-ikx}, & x < 0 \qquad [4.60a] \\ Ce^{ik'x} + De^{-ik'x}, & x > 0 \qquad [4.60b] \end{cases}$$

unde A, B, C şi D sunt constante de integrare. Observăm că în ambele regiuni $x < 0$ şi $x > 0$ funcţia de undă [4.60] are un caracter oscilant. Mai mult, este dublu degenerată deoarece constă dintr-o combinaţie liniară de două soluţii liniar independente corespunzătoare aceleiaşi energii.

Pentru a progresa în interpretarea funcţiei de undă [4.60], trebuie să specificăm situaţia fizică pe care dorim să o studiem. Evident, particula incidentă poate veni fie din stânga, fie din dreapta treptei de potenţial. Aici, vom considera cazul în care particula este incidentă din stânga. Apoi, în dreapta lui [4.60b] trebuie să lăsăm de o parte al doilea termen $D\exp(-ik'x)$, deoarece acest termen corespunde undei reflectate. De aceea, vom lua $D = 0$, astfel încât funcţia de undă [4.60] devine

$$\psi(x) = \begin{cases} Ae^{ikx} + Be^{-ikx}, & x < 0 \qquad [4.61a] \\ Ce^{ik'x}, & x > 0. \qquad [4.61b] \end{cases}$$

Observăm că aceasta constă dintr-o undă *incidentă* (de amplitudine A) şi o undă *reflectată* (de amplitudine B), ambele cu număr de undă k, în zona $x < 0$ şi o undă *transmisă* (de amplitudine C) de număr de undă k', în zona $x > 0$. Astfel, în contrast cu mecanica clasică conform căreia o particulă cu energie $E > V_0$ va trece întotdeauna peste treapta de potenţial, mecanica cuantică prezice că unda incidentă va fi parţial transmisă şi parţial reflectată.

Constantele A, B şi C din [4.61] pot fi corelate, prin racordarea "netedă" a soluţiilor [4.61a] şi [4.61b], astfel încât $\psi(x)$ şi $d\psi(x)/dx$ să fie continue în $x = 0$. Continuitatea lui $\psi(x)$ în $x = 0$ impune ca

$$A + B = C \qquad [4.62a]$$

iar continuitatea lui $d\psi(x)/dx$ în $x = 0$ conduce la condiţia suplimentară

$$k(A - B) = k'C . \qquad [4.62b]$$

Cele două ecuaţii se rezolvă cu uşurinţă şi conduc la

$$\frac{B}{A} = \frac{k - k'}{k + k'} \qquad [4.63]$$

şi

$$\frac{C}{A} = \frac{2k}{k + k'} . \qquad [4.64]$$

Întrucât cele două soluţii [4.61a] şi [4.61b] pot fi racordate neted în acest fel pentru toate valorile lui $E > V_0$, spectrul este tot *continuu*.

Să considerăm acum densitatea curentului de probabilitate j asociat funcţiei de undă [4.61]. Substituind în [4.7] această funcţie de undă, găsim că

$$j = v[|A|^2 - |B|^2] , \qquad x < 0 \qquad [4.65a]$$

$$= v'|C|^2 , \qquad x > 0 \qquad [4.65b]$$

unde $v = \hbar k/m$ şi $v' = \hbar k'/m$ sunt mărimile vitezei particulei în zonele $x < 0$ şi, respectiv $x > 0$. Folosind [4.63] şi [4.64], avem

$$\frac{|B|^2}{|A|^2} + \frac{v'|C|^2}{v|A|^2} = 1 \qquad [4.66]$$

astfel încât $v'|C|^2 = v[|A|^2 - |B|^2]$, iar densitatea curentului de probabilitate j are aceeaşi valoare constantă peste tot, ca în cazul oricărei stări staţionare unidimensionale. Cu toate acestea, să observăm faptul că, în contrast cu cazul $0 < E < V_0$ studiat mai sus, această valoare constantă nu este zero în situaţia discutată.

Coeficientul de reflexie R a fost definit în [4.52] ca raportul dintre intensitatea densităţii curentului de probabilitate reflectat şi cea a densităţii curentului de probabilitate incident. Utilizând [4.63], avem

$$R = \frac{|B|^2}{|A|^2} = \frac{(k - k')^2}{(k + k')^2} = \frac{[1 - (1 - V_0 / E)^{1/2}]^2}{[1 + (1 - V_0 / E)^{1/2}]^2} , \qquad E > V_0 . \qquad [4.67]$$

Coeficientul de reflexie este reprezentat în Fig. 4.3. ca funcţie de raportul E/V_0. În acest grafic am inclus, de asemenea, cazul $E/V_0 < 1$ studiat mai sus, pentru care $R = 1$. Să notăm că $R = 1$, atunci când $E = V_0$. Pe măsură ce E/V_0 continuă să crească peste unitate, R descreşte monoton şi tinde către zero, când $E/V_0 \to \infty$.

Se poate defini, de asemenea, *coeficientul de transmisie* T ca raportul dintre intensitatea densităţii curentului de probabilitate transmis şi cea a densităţii curentului de probabilitate incident. Astfel T, ca şi R, este independent de normarea absolută a funcţiei de undă $\psi(x)$. Utilizând [4.64] obţinem

$$T = \frac{v'|C|^2}{v|A|^2} = \frac{4kk'}{(k + k')^2} = \frac{4(1 - V_0 / E)^{1/2}}{[1 + (1 - V_0 / E)^{1/2}]^2} , \qquad E > V_0 \qquad [4.68]$$

şi observăm că ambele mărimi, R, şi T, depind doar de raportul V_0/E. Mai mult, din [4.66] deducem că

$$R + T = 1 \qquad [4.69]$$

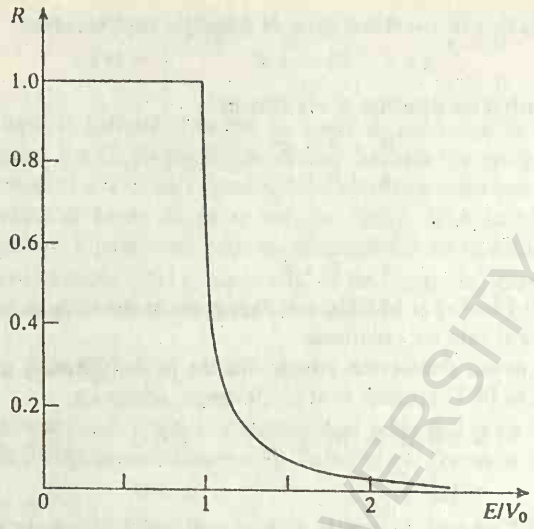


Fig. 4.3. Coeficientul de reflexie R pentru particule incidente pe treapta de potenţial [4.41], ca funcţie de raportul E/V_0.

Am văzut anterior că funcţia de undă care descrie mişcarea particulei este parţial reflectată şi parţial transmisă în dreptul treptei de potenţial. Similar, fluxul de probabilitate incident pe treapta de potenţial este împărţit într-un flux reflectat şi un flux transmis, fluxul total de probabilitate fiind conservat în virtutea ecuaţiei [4.69]. Evident, în dreptul treptei de potenţial, particula însăşi nu se despică, deoarece particulele sunt întotdeauna observate ca entităţi complete. În oricare caz particular, o particulă va fi ori reflectată ori transmisă, probabilitatea de reflexie fiind R, iar cea de transmisie fiind T, pentru un număr mare de evenimente.

Faptul că treptele de potenţial pot reflecta particule pentru care $E > V_0$ (i.e. având energie suficientă pentru a fi clasic transmise) se datorează, evident, proprietăţilor *ondulatorii* ale particulelor concretizate în formalismul mecanicii cuantice. Prin urmare, nu este deloc surprinzător faptul că această comportare este analogă fenomenului din *optica ondulatorie* clasică, şi anume reflexia luminii la limita în care indicele de refracţie se schimbă brusc. Într-adevăr, să considerăm regiunile din stânga şi din dreapta treptei de potenţial ca două "medii optice". În primul mediu ($x < 0$), lungimea de undă de Broglie a particulei este $\lambda = 2\pi/k$, iar în al doilea mediu ($x > 0$) aceasta este dată de $\lambda' = 2\pi/k'$. Indicele de refracţie n a mediului 2 în raport cu mediul 1 se defineşte în mod uzual ca raportul celor două lungimi de undă

$$n = \frac{\lambda}{\lambda'} = \frac{k'}{k} = \left(1 - \frac{V_0}{E}\right)^{1/2} \qquad [4.70]$$

iar în funcţie de acest indice de refracţie, avem

$$R = \left(\frac{1-n}{1+n}\right)^2 \qquad [4.71]$$

Până acum, am analizat situaţia pentru care particula este incidentă dinspre stânga, dar la fel de instructiv este şi cazul în care particula vine către treapta de potenţial dinspre dreapta. În acest caz, trebuie să luăm în funcţia de undă generală [4.60] $A = 0$, deoarece termenul $A \exp(ikx)$ corespunde acum unei unde reflectate în regiunea $x < 0$ şi nu există nimic reflectător pentru $x \to -\infty$. Urmând metoda utilizată mai sus, se obţin direct coeficienţii de reflexie şi de transmisie, pentru acest caz (Problema 4.3). Se găseşte că aceştia sunt la fel cu cei daţi de [4.67] şi [4.68], pentru particula incidentă din stânga, un rezultat care ar fi putut fi anticipat deoarece atât R, cât şi T rămân neschimbaţi dacă k şi k' se schimbă reciproc. Aceasta demonstrează clar faptul că reflexia parţială nu este datorată unei creşteri a lui $V(x)$ în direcţia mişcării particulei, ci rezultă dintr-o *modificare bruscă* a potenţialului (şi, de aceea, a lungimii de undă de Broglie a particulei), exact cum apare reflexia optică la limita în care indicele de refracţie se schimbă brusc. Astfel, dacă ne întoarcem la potenţialul lent variabil prezentat în fig. 4.1.(*a*), putem prezice faptul că reflexia parţială a particulelor cu energie $E > V_0$ va fi semnificativă doar dacă potenţialul $V(x)$ se modifică cu o mărime apreciabilă pe distanţă scurtă. Acest lucru poate fi demonstrat prin rezolvarea explicită a ecuaţiei Schrödinger [4.3] pentru potenţiale de forma prezentată în fig. 4.1.(*a*). Rezultă că reflexia parţială, pentru $E > V_0$, apare doar dacă potenţialul $V(x)$ variază semnificativ pe o distanţă de ordinul lungimii de undă de Broglie λ a particulei incidente. Pe de altă parte, reflexia este neglijabilă în cazul în care potenţialul variază încet pe distanţa lungimii de undă de Broglie. Evident, acesta este cazul limitei clasice pentru care orice potenţial real $V(x)$ de forma prezentată în fig.4.1.(*a*) se modifică cu o cantitate neglijabilă pe distanţa lungimii de undă de Broglie, care tinde la zero în acea limită.

4.4. BARIERA DE POTENŢIAL

Acum vom studia mişcarea unei particule într-un potenţial $V(x)$ care are forma unei bariere dreptunghiulare, prezentată în fig. 4.4. Astfel,

$$V(x) = \begin{cases} 0, & x < 0 \\ V_0, & 0 < x < a \\ 0, & x > a \end{cases} \qquad [4.72]$$

cu $V_0 > 0$. Conform mecanicii clasice, o particulă de energie totală E, incidentă pe această barieră va fi reflectată întotdeauna dacă $E < V_0$ şi va fi transmisă dacă $E > V_0$. Ţinând seama de cele învăţate în secţiunea precedentă, ne aşteptăm ca mecanica cuantică să ne conducă la o altă predicţie. Într-adevăr, după cum vom vedea, tratarea cuantică a problemei conduce la concluzia că atât reflexia, cât şi transmisia se petrec cu o probabilitate finită pentru cele mai multe valori (pozitive) ale energiei particulei.

Începem prin a remarca faptul că nu există soluţie acceptabilă a ecuaţiei Schrödinger [4.3], pentru potenţialul [4.72], când $E < 0$, ca şi în cazul treptei de potenţial. Prin urmare, vom presupune că $E > 0$. Să notăm faptul că problema pe care dorim să o analizăm aparţine categoriei *problemelor de împrăştiere* unidimensionale, în care o particulă de energie $E > 0$ interacţionează cu un potenţial într-un interval dat, iar în afara intervalului aceasta este liberă. În cazul de faţă, particula interacţionează cu potenţialul în intervalul $(0, a)$. În regiunea exterioară $x < 0$ şi $x > a$ particula este liberă, iar soluţia generală a ecuaţiei Schrödinger [4.3] este dată de

$$\psi(x) = \begin{cases} A e^{ikx} + B e^{-ikx}, & x < 0 \quad [4.73a] \\ C e^{ikx} + D e^{-ikx}, & x > a \quad [4.73b] \end{cases}$$

unde A, B, C şi D sunt constante şi $k = (2mE/\hbar^2)^{1/2}$. Este interesant de remarcat că soluţiile de forma [4.73] sunt valabile în regiunile fără forţe, care sunt exterioare intervalului în care acţionează *orice* potenţial de împrăştiere.

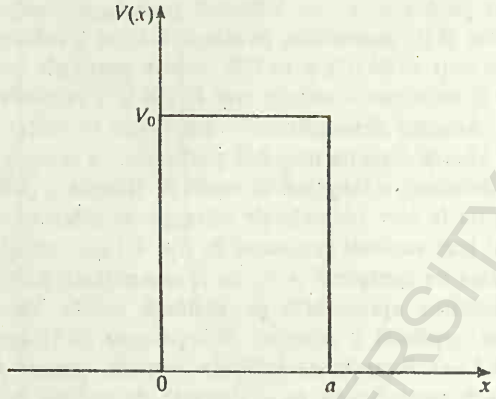


Fig. 4.4. O barieră de potenţial dreptunghiular de înălţime V_0 şi de lăţime a.

Evident, particula poate fi incidentă pe barieră fie din stânga, fie din dreapta. Aici, vom studia cazul în care particula vine din stânga. Întrucât nu există nimic, pentru valori pozitive mari ale lui x, care să cauzeze o reflexie, vom lua $D = 0$ în ecuaţia [4.73b]. Funcţia de undă, în regiunile exterioare, este dată, deci, de

$$\psi(x) = \begin{cases} A e^{ikx} + B e^{-ikx}, & x < 0 \quad [4.74a] \\ C e^{ikx}, & x > a \quad [4.74b] \end{cases}$$

Observăm că în regiunea $x < 0$, funcţia de undă constă dintr-o *undă incidentă* de amplitudine A şi o *undă reflectată* de amplitudine B, ambele cu numărul de undă k. În regiunea $x > a$, există numai o undă *transmisă* de amplitudine C şi număr de undă k. Această interpretare este verificată imediat, efectuând substituţia funcţiei de undă [4.74] în [4.7]. Densitatea curentului de probabilitate rezultată (care este constantă, deoarece avem de a face cu stări staţionare unidimensionale) este dată de

$$j = \begin{cases} v[|A|^2 - |B|^2], & x < 0 \quad [4.75a] \\ v|C|^2, & x > a \quad [4.75b] \end{cases}$$

unde $v = \hbar k/m$ este mărimea vitezei particulei. Mărimile $v|A|^2$, $v|B|^2$ şi $v|C|^2$ sunt, respectiv, intensităţile densităţilor curentului de probabilitate incident, reflectat şi transmis. Urmând definiţiile din secţiunea 4.3, se poate introduce *coeficientul de reflexie* R şi *coeficientul de transmisie* T, care sunt independente de normarea absolută a funcţiei de undă $\psi(x)$. Expresia lor este dată de

$$R = \frac{|B|^2}{|A|^2}, \qquad T = \frac{|C|^2}{|A|^2}. \qquad [4.76]$$

Să notăm că în scrierea expresiei lui T am utilizat faptul că viteza v a particulei este aceeaşi în ambele regiuni, $x < 0$ şi $x > a$.

Până acum, am studiat soluţia $\psi(x)$ a ecuaţiei Schrödinger în regiunile exterioare, $x < 0$ şi $x > a$. Natura soluţiei în intervalul $0 < x < a$ depinde de faptul dacă $E < V_0$, sau $E > V_0$. Aceste două cazuri vor fi analizate succesiv.

Cazul 1. $E < V_0$

Amintindu-ne că $V(x) = V_0$, pentru $0 < x < a$ şi punând $\kappa = [2m(V_0 - E)/\hbar^2]^{1/2}$ ca în [4.42b], soluţia ecuaţiei Schrödinger în regiunea interioară este dată de

$$\psi(x) = F e^{\kappa x} + G e^{-\kappa x}, \qquad 0 < x < a. \tag{4.77}$$

Cele cinci constante A, B, C, F şi G pot fi corelate, impunând condiţia ca $\psi(x)$ şi $d\psi(x)/dx$ să fie continue în ambele puncte $x = 0$ şi $x = a$ în care potenţialul este discontinuu. Astfel, la $x = 0$, din [4.74a] şi [4.77], avem

$$A + B = F + G \tag{4.78a}$$

$$ik(A - B) = \kappa(F - G) \tag{4.78b}$$

în timp ce la $x = a$, din [4.74b] şi [4.77] găsim că

$$Ce^{ika} = Fe^{\kappa a} + Ge^{-\kappa a} \tag{4.79a}$$

$$ikCe^{ika} = \kappa(Fe^{\kappa a} - Ge^{-\kappa a}). \tag{4.79b}$$

Eliminând F şi G şi rezolvând pentru raporturile B/A şi C/A, obţinem

$$\frac{B}{A} = \frac{(k^2 + \kappa^2)(e^{2\kappa a} - 1)}{e^{2\kappa a}(k + i\kappa)^2 - (k - i\kappa)^2} \tag{4.80a}$$

şi

$$\frac{C}{A} = \frac{4ik\kappa e^{-ika} e^{\kappa a}}{e^{2\kappa a}(k + i\kappa)^2 - (k - i\kappa)^2} \tag{4.80b}$$

astfel încât coeficienţii de reflexie şi de transmisie sunt daţi de

$$R = \frac{|B|^2}{|A|^2} = \left[1 + \frac{4k^2\kappa^2}{(k^2 + \kappa^2)^2 \sinh^2(\kappa a)}\right]^{-1} = \left[1 + \frac{4E(V_0 - E)}{V_0^2 \sinh^2(\kappa a)}\right]^{-1} \tag{4.81a}$$

şi

$$T = \frac{|C|^2}{|A|^2} = \left[1 + \frac{(k^2 + \kappa^2)^2 \sinh^2(\kappa a)}{4k^2\kappa^2}\right]^{-1} = \left[1 + \frac{V_0^2 \sinh^2(\kappa a)}{4E(V_0 - E)}\right]^{-1} \tag{4.81b}$$

De asemenea, se verifică imediat că $R + T = 1$, ceea ce exprimă conservarea fluxului de probabilitate.

Ecuaţiile de mai sus conduc la o predicţie remarcabilă, aceea că o particulă are o anumită probabilitate de "trecere printr-o" barieră de potenţial care este complet "opacă" din punctul de vedere al mecanicii clasice. Acest fenomen, care constituie una din cele mai impresionante caracteristici ale mecanicii cuantice, este cunoscut sub numele de *penetrarea barierei* sau *efectul tunel* şi este cu totul obişnuit în fizica atomică, nucleară şi a corpului solid. De exemplu, efectul tunel este fundamental în explicarea emisiei particulelor α de către nucleele radioactive, un proces pe care îl vom studia în Cap.8, după învăţarea modului de calcul al coeficientul de transmisie pentru bariere de potenţial mai generale decât cea dreptunghiulară, considerată aici. În fig. 4.5 este ilustrat schematic efectul tunel prin reprezentarea modulului pătrat al funcţiei de undă $|\psi(x)|^2$ pentru o

barieră de potenţial dreptunghiulară [4.72], astfel încât $mV_0a^2/\hbar^2 = 0{,}25$ şi energia particulei incidente $E = 0{,}75\ V_0$. De un interes aparte se bucură faptul că în regiunea $x > a$, $|\psi(x)|^2 = |C|^2$ nu este zero. De asemenea, să notăm atenuarea lui $|\psi(x)|^2$ în interiorul barierei şi faptul că, deoarece $R < 1$, avem $|B| < |A|$, astfel încât funcţia de undă $\psi(x)$ - şi deci $|\psi(x)|^2$ - nu trece niciodată prin zero, în regiunea $x < 0$.

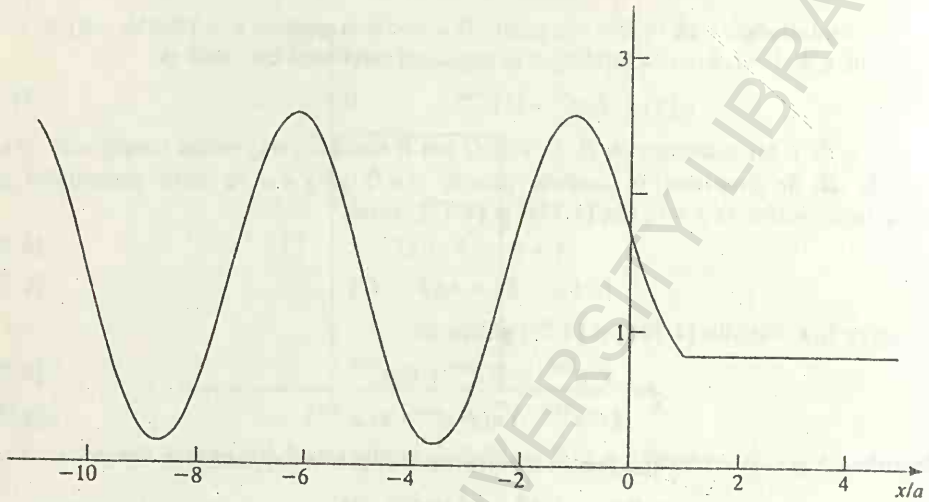


Fig. 4.5. Modulul pătrat al funcţiei de undă, $|\psi(x)|^2$, pentru cazul unei bariere dreptunghiulare pentru care $mV_0a^2/\hbar^2 = 0{,}25$. Energia particulei incidente este $E = 0{,}75\ V_0$. Coeficientul A din [4.73a] a fost luat $A = 1$.

Întorcându-ne la ecuaţia [4.81b], observăm că $T \to 0$ în limita $E \to 0$ şi că T este o funcţie monoton crescătoare de E. De asemenea, când energia particulei se apropie de vârful barierei, de jos în sus, avem

$$\lim_{E \to V_0} T = \left(1 + \frac{mV_0a^2}{2\hbar^2}\right)^{-1} \qquad [4.82]$$

Să observăm că numărul adimensional $mV_0a^2/\hbar^2$ poate fi considerat ca o măsură a "opacităţii" barierei. La limita clasică această opacitate devine foarte largă, dar coeficientul de transmisie T rămâne neglijabil pentru toate energiile E pentru care $0 \le E \le V_0$. În final, dacă $\kappa a \gg 1$, putem scrie $\sinh(\kappa a) \cong 2^{-1} \exp(\kappa a)$, astfel încât coeficientul de transmisie este dat aproximativ de

$$T \approx \frac{16E(V_0 - E)}{V_0^2} e^{-2\kappa a} \qquad [4.83]$$

şi este foarte mic.

Cazul 2. $E > V_0$

Soluţia ecuaţiei lui Schrödinger din regiunea interioară este de această dată

$$\psi(x) = F e^{ik'x} + G e^{-ik'x}, \qquad 0 < x < a \qquad [4.84]$$

unde $k' = [2m(E - V_0)/\hbar^2]$, ca în [4.59b].

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Condiţiile ca $\psi(x)$ şi $d\psi(x)/dx$ să fie continue în cele două puncte, $x = 0$ şi $x = a$, conduc la patru relaţii între cele cinci constante A, B, C, F şi G. Astfel, după eliminarea lui F şi G, putem să rezolvăm în continuare pentru a afla din nou rapoartele B/A şi C/A. În momentul de faţă este mai uşor de obţinut aceste rapoarte, direct prin înlocuirea lui κ prin ik' în ecuaţiile [4.80]. În acest fel, găsim că expresiile coeficienţilor de reflexie şi de transmisie sunt date de

$$R = \frac{|B|^2}{|A|^2} = \left[1 + \frac{4k^2k'^2}{(k^2 - k'^2)^2 \sin^2(k'\alpha)}\right]^{-1} = \left[1 + \frac{4E(E - V_0)}{V_0^2 \sin^2(k'\alpha)}\right]^{-1} \qquad [4.85a]$$

$$T = \frac{|C|^2}{|A|^2} = \left[1 + \frac{(k^2 - k'^2)^2 \sin^2(k'\alpha)}{4k^2k'^2}\right]^{-1} = \left[1 + \frac{V_0^2 \sin^2(k'\alpha)}{4E(E - V_0)}\right]^{-1} \qquad [4.85b]$$

şi observăm din nou că $R + T = 1$. Cel mai important lucru legat de aceste ecuaţii este faptul că T, coeficientul de transmisie, este în general subunitar, în contradicţie cu predicţia clasică, conform căreia particula ar trebui să treacă întotdeauna peste bariera de potenţial când $E > V_0$. În esenţă, din [4.85b] se observă că avem $T = 1$ doar când $k'a = \pi, 2\pi, 3\pi, \ldots$ şi anume atunci când lărgimea barierei de potenţial, a, este egală cu un număr întreg sau semiîntreg de lungimi de undă de Broglie, $\lambda' = 2\pi/k'$, în acea regiune. Acest efect rezultă ca urmare a interferenţei distructive dintre reflexiile în cele două puncte, $x = 0$ şi $x = a$. Remarcăm, de asemenea, faptul că atunci când E tinde către V_0, de această dată de sus, T se racordează neted la valoarea dată de [4.82], în timp ce T tinde asimptotic către unitate când E este mare în comparaţie cu V_0.

În fig. 4.6. este arătat coeficientul de transmisie T obţinut din ecuaţiile [4.81b] şi [4.85b] ca funcţie de E/V_0, pentru o barieră de potenţial pentru care $mV_0a^2/\hbar^2 = 10$. Să observăm că chiar atunci când E este puţin mai mic decât V_0, coeficientul de transmisie T nu este neglijabil, ceea ce demonstrează importanţa efectului tunel pentru acest caz.

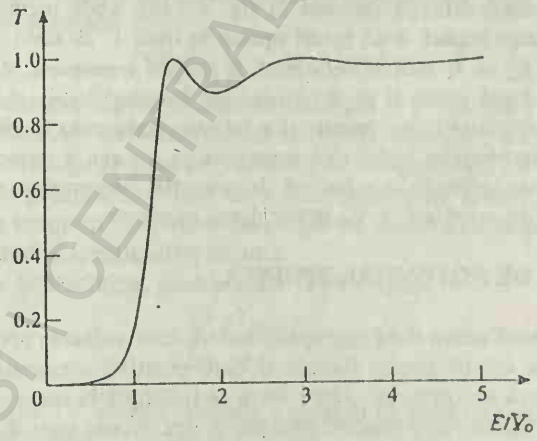


Fig. 4.6. Coeficientul de transmisie pentru o barieră de potenţial dreptunghiulară pentru care $mV_0a^2/\hbar^2 = 10$, ca funcţie de raportul E/V_0.

Deoarece fenomenul de penetrare a barierei este caracteristic undelor, n-ar trebui să ne surprindă faptul că există un analog clasic în optica ondulatorie. Să considerăm, de exemplu, două medii optice 1 şi 2 (cum ar fi sticla şi aerul), având indicii de refracţie n_1

BCUAS CENTRALA

şi n_2, cu $n_1 > n_2$, şi să presupunem că o undă plană care vine din mediul 1 cade pe planul de separare al celor două medii (v. fig. 4.7.(*a*)). Dacă unghiul de incidenţă θ este mai mare decât unghiul critic θ_c şi dacă mediul optic 2 se întinde la infinit sub interfaţa de separare, unda va fi *total reflectată*, aşa cum se arată în fig. 4.7.(*a*). Cu toate acestea, ingorând faptul că unda nu se propagă în mediul optic 2, teoria electromagnetică clasică indică pătrunderea câmpului electric în acel mediu, amplitudinea sa scăzând exponenţial pe măsură ce ne îndepărtăm de interfaţă. Această situaţie este, prin urmare, analoagă treptei de potenţial cu $E < V_0$, pentru care, am văzut în secţiunea anterioară, reflexia este totală ($R = 1$), dar funcţia de undă $\psi(x)$ pătrunde în regiunea clasic interzisă ($x > 0$) şi scade exponenţial în acea regiune (v. [4.44b]).

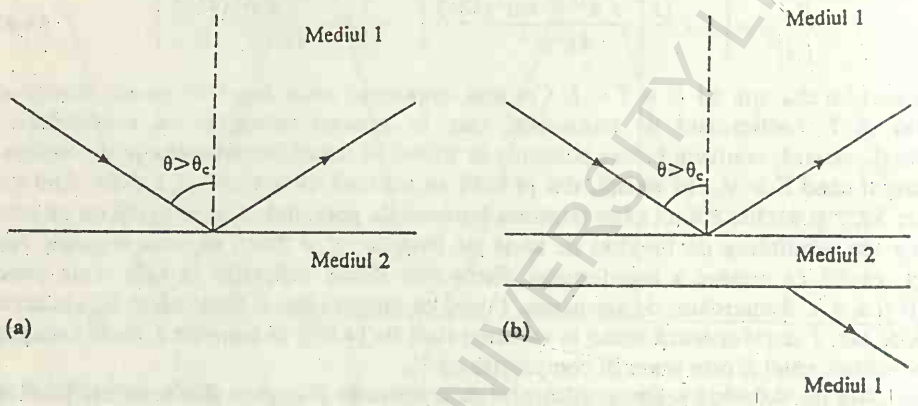


Fig. 4.7(*a*) Ilustrarea reflexiei totale a unei unde electromagnetice plane la interfaţa a două medii cu indici de refracţie diferiţi. (*b*) Ilustrarea reflexiei totale frustrate.

Să considerăm acum situaţia ilustrată în fig. 4.7.(*b*), unde mediul optic 2 este redus la un strat subţire care separă două medii optice de tipul 1. În acest caz, o undă incidentă la un unghi $\theta > \theta_c$ va fi *parţial reflectată* şi *parţial transmisă*. Acest fenomen, numit *reflexie totală frustrată* poate fi pe deplin înţeles folosind teoria electromagnetică clasică şi este analogul efectului tunel cuantic. La fel cum reducerea mediului optic 2 la un strat permite apariţia transmisiei undei electromagnetice, tot aşa şi reducerea treptei de potenţial (având o grosime infinită) la o barieră de potenţial (de grosime finită) permite transmiterea particulelor de energie $E < V_0$, în problema cuantică.

4.5. GROAPA DE POTENŢIAL INFINITĂ

Am considerat până acum doar exemplele pentru care valoarea proprie a ecuaţiei lui Schrödinger [4.3] are soluţii pentru fiecare valoare pozitivă a energiei, astfel încât spectrul energetic formează un *continuu*. Acest lucru se întâmplă în toate cazurile în care mişcarea clasică nu este limitată la o regiune dată din spaţiu. Acum vom studia cazul contrar, acela al unei particule de masă m care este *legată*, astfel încât mişcarea corespunzătoare clasică este periodică. În acest caz, contrar mecanicii clasice, soluţiile ecuaţiei Schrödinger [4.3] există numai pentru anumite valori *discrete* ale energiei, după cum am văzut în secţiunea 3.6. În cele ce urmează, vom analiza un exemplu simplu în care spectrul energetic constă doar din stări legate discrete. Acesta este cazul gropii de potenţial infinite, corespunzătoare mişcării unei particule care este constrânsă să se mişte între pereţii impenetrabili dintr-o regiune de lăţime L, unde energia potenţială este constantă.

Luând această constantă ca fiind zero şi definind $a = L/2$, energia potenţială pentru această problemă, este

$$V(x) = \begin{cases} 0, & -a < x < a \\ \infty, & |x| > a \end{cases} \qquad [4.86]$$

unde am ales originea axei x în centrul gropii. Acest potenţial este ilustrat în fig. 4.8.

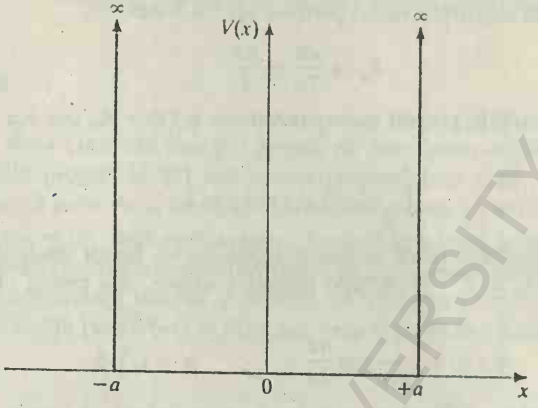


Fig. 4.8. Groapa de potenţial infinită

Cum energia potenţială este infinită la $x = \pm a$, probabilitatea de a găsi particula în afara gropii este zero. Prin urmare, pentru $|x| > a$, funcţia de undă $\psi(x)$ trebuie să se anuleze, iar noi nu avem decât să rezolvăm ecuaţia Schrödinger [4.3] în interiorul gropii. Mai mult, deoarcce funcţia de undă trebuie să fie continuă, $\psi(x)$ trebuie să se anuleze la pereţii limitatori, şi anume

$$\psi(x) = 0 \quad \text{la} \quad x = \pm a. \qquad [4.87]$$

Pe scurt, vom observa faptul că această *condiţie de frontieră* conduce la cuantificarea energiei. Să notăm că derivata funcţiei de undă, $d\psi(x)/dx$, nu poate să se anuleze la $x = \pm a$, deoarece funcţia proprie $\psi(x)$ ar fi atunci soluţia trivială $\psi = 0$. Astfel, $d\psi(x)/dx$ va fi discontinuă în punctele $x = \pm a$, unde potenţialul face salturi infinite. După cum am remarcat deja în secţiunea 3.6, discontinuităţile lui $d\psi(x)/dx$ sunt permise în punctele unde potenţialul prezintă discontinuităţi infinite.

Ecuaţia Schrödinger, pentru cazul $|x| < a$, este

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = E\psi(x). \qquad [4.88]$$

Punând $k = (2mE/\hbar^2)^{1/2}$, soluţia generală a ecuaţiei [4.88] este o combinaţie liniară a două soluţii liniar independente, $\exp(ikx)$ şi $\exp(-ikx)$, sau, echivalent, a perechii de soluţii reale $\sin kx$ şi $\cos kx$. În problema de faţă, este convenabil să utilizăm soluţiile reale, astfel încât soluţia generală o vom scrie sub forma

$$\psi(x) = A\cos kx + B\sin kx, \qquad k = \left(\frac{2m}{\hbar^2}E\right)^{1/2}. \qquad [4.89]$$

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Acum, să aplicăm condiţiile de frontieră [4.87]. În acest fel găsim că trebuie satisfăcute următoarele două condiţii

$$A\cos ka = 0, \qquad B\sin ka = 0. \qquad [4.90]$$

Este evident faptul că nu putem permite ca ambele constante A şi B să se anuleze, deoarece aceasta ar conduce la soluţia trivială $\psi(x) = 0$, neinteresantă fizic. De asemenea, nu putem face ca ambii termeni, cos ka şi sin ka, să se anuleze pentru o valoare dată a lui k. Din acest motiv, există *două* clase posibile de soluţii. Pentru *prima clasă* $B = 0$ şi cos $ka = 0$, astfel încât singurele valori permise ale lui k sunt

$$k_n = \frac{n\pi}{2a} = \frac{n\pi}{L} \qquad [4.91]$$

cu $n = 1, 3, 5, \ldots$ Funcţiile proprii corespunzătoare $\psi_n(x) = A_n \cos k_n x$ se pot norma, aşa încât

$$\int_{-a}^{+a} \psi_n^*(x)\,\psi_n(x)\mathrm{d}x = 1 \qquad [4.92]$$

din care se găsesc constantele de normare (până la un factor multiplicativ arbitrar de modul unu) date de $A_n = a^{-1/2}$. Funcţiile proprii normate, din prima clasă, pot fi scrise, deci, ca

$$\psi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{a}}\cos\frac{n\pi}{2a}x, \qquad n = 1,3,5,\ldots \qquad [4.93]$$

În aceeaşi manieră, găsim că pentru *a doua clasă* de soluţii, $A = 0$ şi sin $ka = 0$, astfel încât valorile permise ale lui k sunt date de [4.91], cu $n = 2,4,6, \ldots$ Funcţiile proprii normate din a doua clasă sunt

$$\psi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{a}}\sin\frac{n\pi}{2a}x, \qquad n = 2,4,6,\ldots \qquad [4.94]$$

Pentru ambele clase de funcţii proprii nu este necesar a se considera valorile negative ale lui n, deoarece acestea conduc la soluţii care nu sunt liniar independente faţă de cele corespunzătoare lui n pozitiv.

Ţinând seama de cele două clase de soluţii, găsim că valorile lui k sunt cuantificate, fiind date de $k_n = n\pi/L$, cu $n = 1,2,3,\ldots$ Lungimile de undă de Broglie corespunzătoare sunt $\lambda_n = 2\pi/k_n = 2L/n$, astfel încât funcţiile proprii se obţin numai dacă în cutie se poate cuprinde un număr întreg sau semiîntreg de lungimi de undă de Broglie. În contrast cu rezultatul clasic, conform căruia o particulă se poate mişca într-un potenţial [4.86] cu orice energie pozitivă, în problema cuantică observăm că energia este *cuantificată, valorile proprii ale energiei* fiind

$$E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{8m}\frac{\pi^2 n^2}{a^2} = \frac{\hbar^2}{2m}\frac{\pi^2 n^2}{L^2}, \qquad n = 1,2,3,\ldots \qquad [4.95]$$

astfel că spectrul energetic constă dintr-un *număr infinit* de nivele energetice *discrete* corespunzătoare *stărilor legate*. De notat că există doar o singură funcţie proprie pentru fiecare nivel, astfel încât nivelele energetice sunt *nedegenerate*. De asemenea, din [4.93] şi [4.94], observăm că a n-a funcţie proprie are $(n-1)$ noduri în interiorul potenţialului şi că funcţiile proprii $\psi_n(x)$ şi $\psi_m(x)$ corespunzătoare diferitelor valori proprii, E_n şi E_m sunt ortogonale:

$$\int_{-a}^{+a} \psi_m^*(x)\,\psi_n(x)\mathrm{d}x = 0, \qquad n \neq m. \qquad [4.96]$$

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Toate aceste rezultate sunt în concordanţă cu discuţie din secţiunile 3.6. şi 3.7. Primele câteva valori proprii ale energiei şi funcţiile proprii corespunzătoare sunt prezentate în fig. 4.9. Este important de subliniat faptul că cea mai joasă energie sau energia *de zero* este $E_{n=1} = \hbar^2\pi^2/8ma^2$, aşa că nu există stare cu energie nulă. Acest lucru corespunde cerinţelor principiului de incertitudine. Într-adevăr, incertitudinea poziţiei este aproximativ de $\Delta x \cong a$. Incertitudinea corespunzătoare a impulsului este deci $\Delta p_x \geq \hbar/a$, conducând la un minim al energiei cinetice de ordinul $\hbar^2/ma^2$, în concordanţă calitativă cu valoarea lui E_1.

Paritatea

Între cele două clase ale funcţiei proprii pe care le-am obţinut există o diferenţă importantă. Funcţiile proprii [4.93] aparţinând primei clase sunt astfel încât $\psi_n(-x) = \psi_n(x)$, deci sunt funcţii *pare* de x, în timp ce funcţiile proprii [4.94] din a doua clasă sunt astfel încât $\psi_n(-x) = -\psi_n(x)$, deci sunt *impare*. Această împărţire a funcţiilor proprii $\psi_n(x)$ în funcţii proprii având o *paritate* definită (pare, pentru prima clasă şi impare, pentru a doua clasă) este o consecinţă directă a faptului că potenţialul este *simetric* în jurul lui $x = 0$, adică este o funcţie pară $V(-x) = V(x)$, aşa cum vom arăta curând.

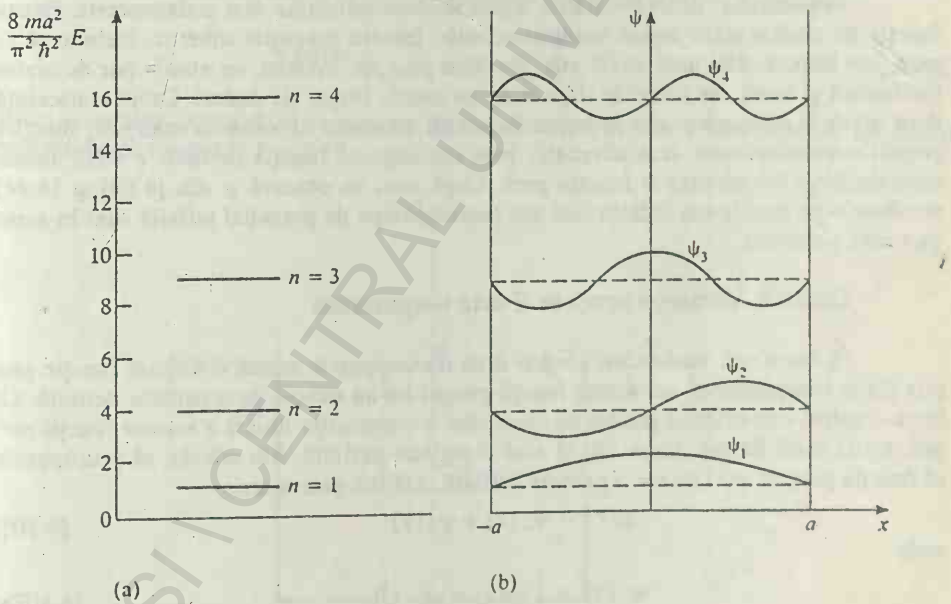


Fig. 4.9(*a*) Primele patru valori proprii ale energiei şi (*b*) funcţiile proprii corespunzătoare gropii de potenţial infinite. În cazul (*b*), axa x pentru funcţia proprie ψ_n este desenată la o înălţime corespunzătoare energiei E_n.

Pentru acest scop, să studiem comportarea ecuaţiei de valori proprii Schrödinger [4.3] sub acţiunea operaţiei de *reflexie faţă de origine*, $x \to -x$, operaţie care se numeşte *paritate*. Dacă potenţialul este simetric, hamiltonianul $H = (-\hbar^2/2m)d^2/dx^2 + V(x)$ nu se schimbă atunci când x este înlocuit cu $-x$: acesta este *invariant* la operaţia de paritate.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Astfel, dacă schimbăm semnul lui x în ecuaţia lui Schrödinger [4.3], avem

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi(-x)}{dx^2}+V(x)\,\psi(-x)=E\,\psi(-x) \qquad [4.97]$$

astfel încât ambele funcţii, $\psi(x)$ şi $\psi(-x)$, sunt soluţii ale aceleiaşi ecuaţii, cu aceeaşi valoare proprie E. Pot apare două cazuri.

Cazul 1. Valoarea proprie E este nedegenerată

În acest caz, cele două funcţii proprii $\psi(x)$ şi $\psi(-x)$ pot diferi printr-o constantă multiplicativă

$$\psi(-x)=\alpha\,\psi(x) \qquad [4.98]$$

Schimbând semnul lui x în această ecuaţie, obţinem

$$\psi(x)=\alpha\,\psi(-x) \qquad [4.99]$$

şi, combinând cele două ecuaţii, găsim că $\psi(x)=\alpha^2\psi(x)$. De aici, $\alpha^2=1$ şi $\alpha=\pm1$, deci

$$\psi(-x)=\pm\psi(x) \qquad [4.100]$$

ceea ce arată că funcţiile proprii $\psi(x)$ au o *paritate definită*, fiind fie pare, fie impare, în raport cu operaţia de paritate, $x\to -x$.

În particular, deoarece stările legate unidimensionalae sunt nedegenerate, fiecare funcţie de undă a stării legate unidimensionale, într-un potenţial simetric, trebuie să fie pară, sau impară. Mai mult decât atât, funcţiile pare au, evident, un număr par de noduri (incluzând şi zero), iar funcţiile impare au un număr impar de noduri. Drept consecinţă, dacă nivelele energetice sunt ordonate în sensul crescător al valorilor energiei, funcţiile proprii corespunzătoare sunt alternativ pare sau impare, funcţia de undă a stării fundamentale fiind întotdeauna o funcţie pară. După cum se observă şi din [4.93] şi [4.94], rezultatele pe care le-am obţinut mai sus pentru groapa de potenţial infinită sunt în acord cu aceste concluzii.

Cazul 2. Valoarea proprie E este degenerată

În acest caz, unei valori proprii E nu îi corespunde numai o singură funcţie proprie liniar independentă, iar aceste funcţii proprii nu au nevoie de o paritate definită. Cu toate acestea, este oricând posibil să construim o combinaţie liniară a acestor funcţii proprii, astfel încât fiecare dintre ele să aibă o paritate definită. Într-adevăr, să presupunem că funcţia proprie $\psi(x)$ nu are o paritate definită. Atunci, putem scrie

$$\psi(x)=\psi_+(x)+\psi_-(x) \qquad [4.101]$$

unde

$$\psi_+(x)=\tfrac{1}{2}[\psi(x)+\psi(-x)] \qquad [4.102a]$$

este evident pară, în timp ce

$$\psi_-(x)=\tfrac{1}{2}[\psi(x)-\psi(-x)] \qquad [4.102b]$$

este impară. Substituind [4.101] în ecuaţia Schrödinger [4.3] avem

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}+V(x)-E\right]\psi_+(x)+\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}+V(x)-E\right]\psi_-(x)=0 \qquad [4.103]$$

BCU IASI / CULTURAL UNIVERSITY LIBRARY

Schimbându-l pe x în $-x$ şi folosind faptul că $V(-x) = V(x)$, $\psi_+(-x) = \psi_+(x)$ şi $\psi_-(-x) = -\psi_-(x)$ găsim că

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + V(x) - E\right]\psi_+(x) - \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + V(x) - E\right]\psi_-(x) = 0. \quad [4.104]$$

Prin urmare, adunând şi scăzând [4.103] şi [4.104], observăm că $\psi_+(x)$ şi $\psi_-(x)$ sunt, separat, soluţii ale ecuaţiei lui Schrödinger [4.3], corespunzătoare aceleaşi valori E. Acest lucru completează demonstraţia că *pentru un potenţial simetric (par), funcţiile proprii* $\psi(x)$ *ale ecuaţiei Schrödinger unidimensionale* [4.3] *pot fi alese întotdeauna ca având o paritate definită*, fără a pierde din generalitate.

Faptul că funcţiile proprii ale ecuaţiei Schrödinger [4.3] pot fi alese oricând ca fiind pare sau impare, când $V(x) = V(-x)$, simplifică adesea calculele. În particular, trebuie să obţinem aceste funcţii proprii doar pentru valori pozitive ale lui x şi ştim că funcţiile impare se anulează în origine, în timp ce funcţiile pare trebuie să aibă panta nulă în $x = 0$. Acest lucru este vizibil în cazul gropii de potenţial infinite şi, în continuare, va fi ilustrat în studiul nostru în cazul gropii de potenţial finite şi al oscilatorului liniar armonic.

4.6. GROAPA DE POTENŢIAL DREPTUNGHIULARĂ

Să considerăm, acum, groapa de potenţial (dreptunghiulară) de forma

$$V(x) = \begin{cases} -V_0, & |x| < a \\ 0, & |x| > a \end{cases} \quad [4.105]$$

unde constanta pozitivă V_0 constituie adâncimea gropii, iar a este lăţimea sa. Acest potenţial este ilustrat în fig. 4.10.

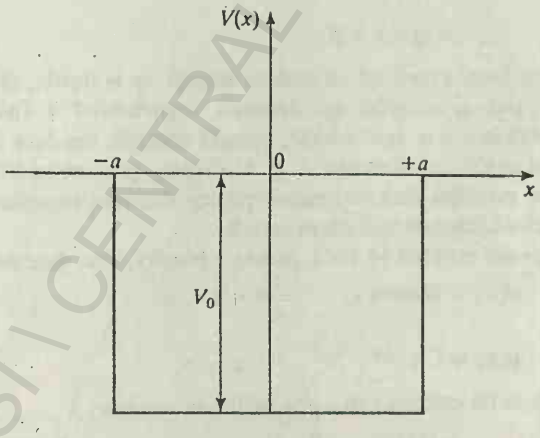


Fig. 4.10. Groapa de potenţial unidimensională [4.105], de adâncime V_0 şi lăţime a.

Ca şi în cazul gropii de potenţial infinite, studiată în secţiunea precedentă, am ales originea axei x în centrul gropii, astfel încât potenţialul este simetric în jurul lui $x = 0$. Trebuie să distingem două cazuri, corespunzătoare valorilor pozitive, respectiv negative, ale energiei E. Când $E > 0$, particula este *neconstrânsă*; problema de *împrăştiere* asociată va fi analizată mai târziu. Cazul $E < 0$ corespunde unei particule care este *constrânsă* şi, prin urmare, se află într-o stare legată; aceasta este situaţia pe care o vom studia mai întâi.

BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITARĂ

Cazul 1. $E < 0$

Deoarece energia E nu poate fi mai joasă decât minimul absolut al potențialului, trebuie să avem $-V_0 \leq E < 0$. În interiorul gropii, ecuația Schrödinger [4.3] se scrie

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \alpha^2\psi(x) = 0, \quad \alpha = \left[\frac{2m}{\hbar^2}(V_0 + E)\right]^{1/2} = \left[\frac{2m}{\hbar^2}(V_0 - |E|)\right]^{1/2}, \quad |x| < a \qquad [4.106a]$$

iar în afara gropii, aceasta se scrie ca

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} - \beta^2\psi(x) = 0, \quad \beta = \left(-\frac{2m}{\hbar^2}E\right)^{1/2} = \left(\frac{2m}{\hbar^2}|E|\right)^{1/2}, \quad |x| > a \qquad [4.106b]$$

unde, am introdus *energia de legătură* a particulei, $|E| = -E$.

Potențialul fiind o funcție pară de x, știm că soluțiile au o paritate definită și, deci, trebuie determinate doar pentru valorile pozitive ale lui x. Soluțiile *pare* ale ecuației [4.106] sunt date, pentru $x > 0$, de

$$\psi(x) = A\cos\alpha x, \qquad 0 < x < a \qquad [4.107a]$$

și

$$\psi(x) = Ce^{-\beta x}, \qquad x > a \qquad [4.107b]$$

În scrierea ultimei ecuații, am ținut cont de faptul că funcția de undă nu poate conține un termen de tipul $D\exp(\beta x)$, care ar deveni infinit când $x \to +\infty$; prin urmare, trebuie să punem $D = 0$. Condițiile ca ψ și $d\psi/dx$ să fie continue în $x = a$, conduc la două ecuații

$$A\cos\alpha a = Ce^{-\beta a} \qquad [4.108a]$$

$$-\alpha A\sin\alpha a = -\beta Ce^{-\beta a} \qquad [4.108b]$$

din care deducem că

$$\alpha\,\mathrm{tg}\,\alpha a = \beta \qquad [4.109]$$

Să observăm faptul că în locul condiției ca ambele funcții, ψ și $d\psi/dx$, să fie continue în $x = a$, putem impune, pur și simplu, ca *derivata logaritmică* a funcției de undă, $\psi^{-1}(d\psi/dx)$, să fie continuă în $x = a$. Într-adevăr, această condiție conduce direct la ecuația [4.109], deoarece constantele de normare A și C dispar, prin considerarea raportului $\psi^{-1}(d\psi/dx)$. Prin urmare, condiția de continuitate pentru derivata logaritmică este o cale simplă de exprimare a condițiilor de racordare netedă.

Soluțiile *impare* ale ecuației [4.106], pentru x pozitiv, sunt date de

$$\psi(x) = B\sin\alpha x, \qquad 0 < x < a \qquad [4.110a]$$

și

$$\psi(x) = Ce^{-\beta x}, \qquad x > a. \qquad [4.110b]$$

Impunând ca $\psi^{-1}(d\psi/dx)$ să fie continuă în $x = a$, obținem ecuația

$$\alpha\,\mathrm{ctg}\,\alpha a = -\beta. \qquad [4.111]$$

Nivelele energetice ale stărilor legate se află prin rezolvarea ecuațiilor transcendente [4.109] și [4.111], ori numeric, ori grafic. Aici, vom folosi un procedeu grafic simplu, pentru a obține valorile permise ale energiei. Mai întâi, introducem mărimile adimensionale $\xi = \alpha a$ și $\eta = \beta a$, astfel încât ecuațiile de rezolvat să fie

$$\xi\,\mathrm{tg}\,\xi = \eta \qquad \text{(pentru stări pare)} \qquad [4.112a]$$

$$\xi\,\mathrm{ctg}\,\xi = -\eta \qquad \text{(pentru stări impare)} \qquad [4.112b]$$

BCU IAȘI | CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

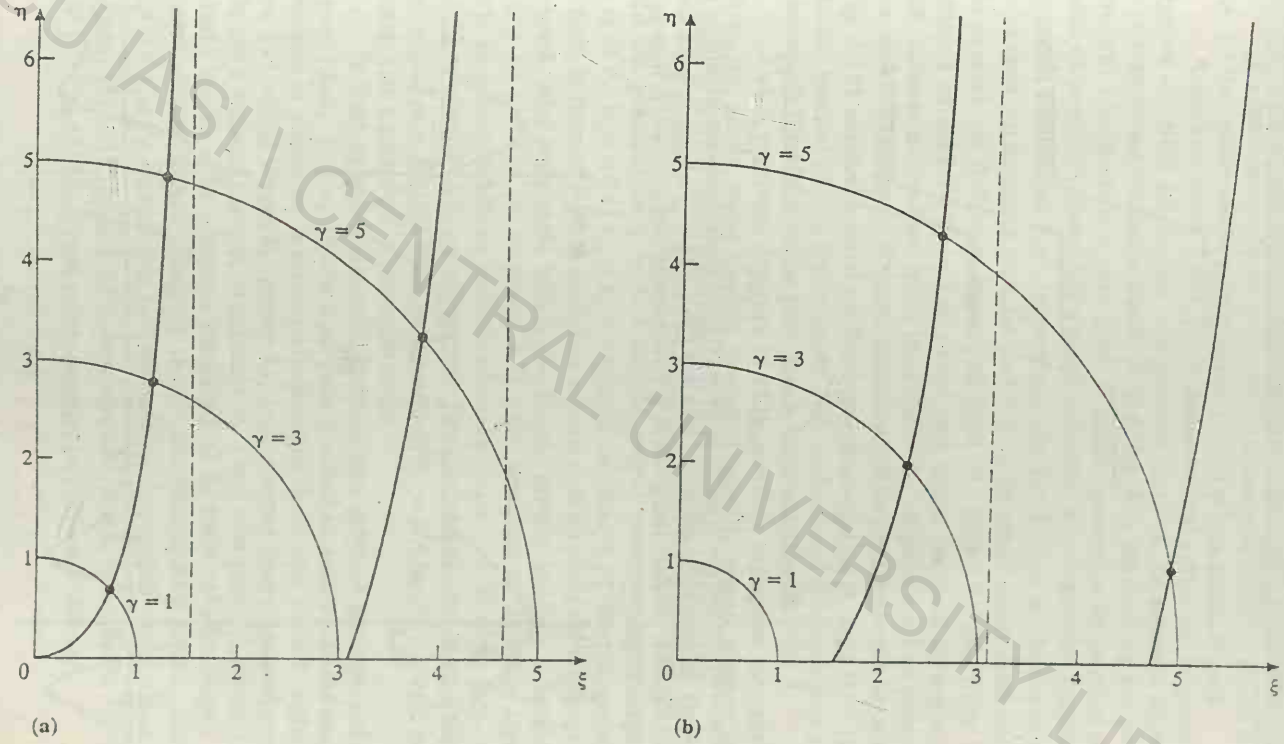


Fig. 4.11. Determinarea grafică a nivelelor energetice pentru o groapă de potenţial unidimensional dreptunghiulară (*a*) pentru stări pare şi (*b*) pentru stări impare. Nivelele energetice sunt obţinute prin aflarea punctelor de intersecţie a cercului $\xi^2 + \eta^2 = \gamma^2$, de rază cunoscută $\gamma = (2mV_0a^2/\hbar^2)^{1/2}$, cu curba $\eta = \xi \operatorname{tg} \xi$ (pentru stări pare) sau curba $\eta = -\xi \operatorname{ctg} \xi$ (pentru stări impare). Soluţia grafică a ecuaţiilor [4.112] este ilustrată pentru cazul a trei valori ale lui γ. Pentru $\gamma = 1$ există o stare legată (pară), pentru $\gamma = 3$ există două stări legate (una pară, una impară), iar pentru $\gamma = 5$ există patru stări legate (două pare, două impare). Asimptotele sunt indicate prin linii verticale punctate.

BCU IASI | CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

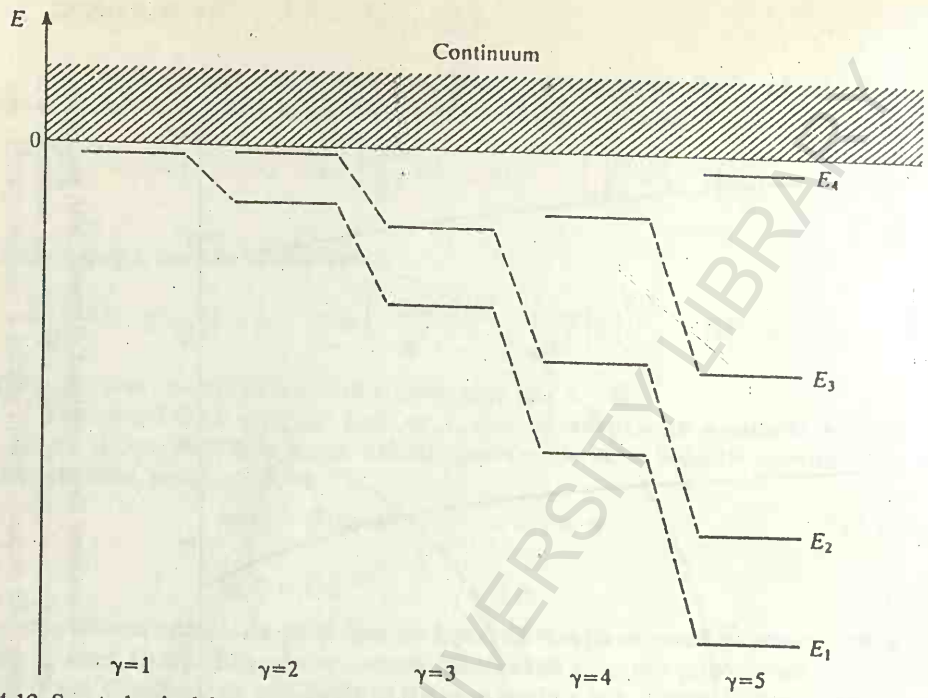


Fig. 4.12. Spectrele nivelelor energetice pentru gropi de potenţial unidimensionale cu diferite adâncimi V_0. Este indicată valoarea parametrului de forţă, $\gamma = (2mV_0a^2/\hbar^2)^{1/2}$, corespunzătoare fiecărui spectru de nivele energetice. Nivelele energetice E_1 şi E_3 corespund soluţiilor pare, în timp ce E_2 şi E_4 corespund soluţiilor impare.

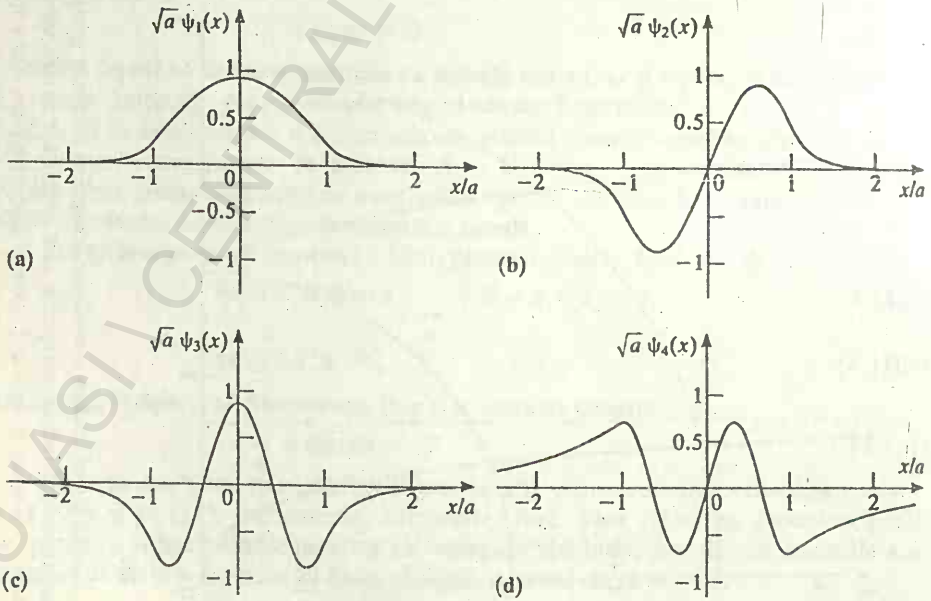


Fig. 4.13. Cele patru funcţii proprii ale energiei pentru groapa de potenţial unidimensională cu $\gamma = 5$.

BCU IASI | CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Să observăm faptul că ambele mărimi, ξ şi η, trebuie să fie pozitive, astfel încât

$$\xi^2 + \eta^2 = \gamma^2 \qquad [4.113]$$

unde, $\gamma = (2mV_0a^2/\hbar^2)^{1/2}$. Prin urmare, nivelele energetice se pot afla prin determinarea punctelor de intersecţie ale cercului $\xi^2 + \eta^2 = \gamma^2$ cu raza γ cunoscută, cu curba $\eta = \xi \operatorname{tg}\xi$ (pentru stări pare) sau cu curba $\eta = -\xi \operatorname{ctg}\xi$ (pentru stări impare). Acest lucru este ilustrat în fig. 4.11(*a*) pentru stările pare şi în fig. 4.11(*b*) pentru stările impare.

Analizând aceste figuri, pot fi deduse câteva concluzii. În primul rând, nivelele energetice ale stării legate sunt *nedegenerate*, cum era de aşteptat, deoarece avem de a face cu o problemă unidimensională. În al doilea rând, numărul lor este *finit* şi depinde de parametrul adimensional γ, care poate fi numit "parametru de tărie" al potenţialului. Să reţinem că pentru o valoare dată a masei particulei, m, γ depinde de parametrii gropii, prin intermediul combinaţiei V_0a^2. În particular, din fig. 4.11(*a*) se observă că dacă $0 < \gamma \le \pi$, atunci există o stare legată pară, iar dacă $0 < \gamma \le 2\pi$, atunci există două astfel de stări legate. În general, vor fi N_e stări legate pare dacă $(N_e - 1/2)\pi < \gamma \le (N_0 + 1/2)\pi$. Din fig. 4.11(*b*) se observă că dacă $0 < \gamma < \pi/2$ nu există stări legate, iar dacă $\pi/2 < \gamma < 3\pi/2$ există o stare legată. Aceasta ne conduce la o a treia concluzie, că pe măsură ce parametrul de tărie γ creşte, nivelele energetice corespunzătoare soluţiilor pare, respectiv impare, apar succesiv (v. fig. 4.12), numărul total al stărilor legate fiind egal cu N, dacă $(N-1)\pi/2 < \gamma \le N\pi/2$. De aceea, spectrul stărilor legate constă dintr-o *alternanţă a stărilor pare şi impare*, starea fundamentală fiind întotdeauna pară, starea următoare impară ş.a.m.d.

Având rezolvate ecuaţiile [4.112], pentru a determina nivelele energetice ale stării legate, putem obţine imediat şi explicit funcţiile proprii normate corespunzătoare, din ecuaţiile [4.107] (pentru stări pare) şi [4.110] (pentru stări impare).

Ca exemplu, în fig. 4.13 ilustrăm cele patru funcţii proprii ale energiei pentru o groapă de potenţial cu $\gamma = 5$. Energiile proprii corespunzătoare sunt $E_1 = -0{,}93V_0$, $E_2 = 0{,}73\,V_0$, $E_3 = -0{,}41\,V_0$ şi $E_4 = -0{,}04\,V_0$. Se observă că funcţiile proprii $\psi_1(x)$ şi $\psi_3(x)$ sunt pare, în timp ce $\psi_2(x)$ şi $\psi_4(x)$ sunt impare, cum de altfel era de aşteptat după discuţia anterioară. Mai mult decât atât, a n-a funcţie proprie are $(n-1)$ moduri, conform cu teorema de oscilaţie (v. secţiunea 3.7). Este important de subliniat faptul că funcţiile proprii se extind şi asupra regiunii clasic interzise $|x| > a$. În fapt, din [4.107b] şi [4.110b] se observă că în această regiune, funcţiile proprii scad ca $\exp(-\beta|x|)$, astfel încât ele se extind pe o distanţă dată aproximativ de $\beta^{-1} = \hbar/(2m|E|)^{1/2}$, care creşte pe măsură ce energia de legătură $|E|$ a particulei scade.

În final, să examinăm cazul limită al unei gropi de potenţial infinite pentru care $V_0 \to \infty$ (deci, $\gamma \to \infty$). Pentru a ne pune în acord cu rezultatele din secţiunea 4.5, este convenabil să pornim de la o groapă de potenţial finită uşor diferită, astfel încât $V(x) = 0$, pentru $|x| < a$ şi $V(x) = V_0$, pentru $|x| > a$. Aceasta corespunde efectuării unei deplasări în sus a zeroului energiei cu mărimea V_0. După cum ştim (Problema 3.8), o asemenea deplasare are ca efect adunarea constantei V_0 la toate valorile proprii ale energiei şi păstrarea neschimbată a funcţiilor proprii corespunzătoare. Astfel, stările legate apar pentru $0 \le E < V_0$; ele mai sunt încă determinate de ecuaţiile transcedente [4.109] (pentru stări pare) şi [4.111] (pentru stări impare), unde, acum, $\alpha = (2mE/\hbar^2)^{1/2}$ şi $\beta = [2m(V_0 - E)/\hbar^2]^{1/2}$. Când $V_0 \to \infty$, rădăcinile ecuaţiilor [4.112] vor fi date de

$$\xi_n = n\frac{\pi}{2}, \qquad n = 1, 2, \ldots \qquad [4.114]$$

şi, deoarece $\xi = \alpha a = (2mE/\hbar^2)^{1/2}a$, valorile proprii corespunzătoare ale energiei sunt

$$E_n = \frac{\hbar^2}{8m}\frac{\pi^2 n^2}{a^2} \qquad [4.115]$$

în conformitate cu rezultatul [4.95]. Mai mult, deoarece $\beta \to \infty$, când $V_0 \to \infty$, atunci funcţiile proprii [4.1078] şi [4.110] se anulează, pentru $|x| \geq a$, aşa cum am găsit în secţiunea 4.5, pentru groapa de potenţial infinită.

Cazul 2. $E > 0$

Să ne întoarcem la groapa dreptunghiulară [4.105] şi să considerăm cazul energiilor pozitive, astfel încât particula nu este legată. Presupunând că particula este incidentă pe groapă dinspre stânga, soluţia ecuaţiei Schrödinger [4.3], în *regiunile exterioare*, $x < -a$ şi $x > a$, este dată de

$$\psi(x) = \begin{cases} A\,e^{ikx} + B\,e^{-ikx}, & x < -a \qquad [4.116a] \\ C\,e^{ikx}, & x > a \qquad [4.116b] \end{cases}$$

unde $k = (2mE/\hbar^2)^{1/2}$, iar A, B, C sunt constante şi am utilizat faptul că la valori mari ale lui x nu există numic reflectător (astfel încât în [4.116b] nu există termenul de forma $\exp(-ikx)$). În regiunea $x < -a$, funcţia de undă constă dintr-o *undă incidentă* de amplitudine A şi o *undă reflectată* de amplitudine B, în timp ce în regiunea $x > a$ există o *undă transmisă* de amplitudine C. În *regiunea interioară*, $-a < x < a$, soluţia ecuaţiei Schrödinger este

$$\psi(x) = F\,e^{i\alpha x} + G\,e^{-i\alpha x} \qquad [4.117]$$

unde $\alpha = [2m(V_0 + E)/\hbar^2]^{1/2}$.

Aruncând o privire asupra ecuaţiilor [4.74] şi [4.84], observăm că problema de faţă, de împrăştiere pe o groapă dreptunghiulară, este de împrăştiere pe o barieră de potenţial (cu $E > E_0$), care a fost studiată în secţiunea 4.4. Prin urmare, aici, vom schiţa doar soluţia, lăsând detaliile calculelor ca un exerciţiu pentru cititor (Problema 4.9). Este important de subliniat faptul că în problemele de împrăştiere unidimensionale nu există simetrie între regiunile exterioare din stânga şi din dreapta potenţialului, deoarece particula este presupusă a fi incidentă pe potenţial dintr-o direcţie dată. De aceea, în acest caz nu prezintă nici un avantaj lucrul cu soluţii care au o paritate definită.

Cele cinci constante A, B, C, F şi G care apar în [4.116] şi [4.117] pot fi puse în legătură prin impunerea condiţiei ca funcţia de undă $\psi(x)$ şi derivata sa $d\psi(x)/dx$ să fie continue în $x = \pm a$. Această racordare netedă a soluţiilor interioară şi exterioară poate fi făcută pentru orice valoare pozitivă a lui E, astfel că spectrul este *continuu* pentru $E > 0$. După eliminarea lui F şi G, se poate rezolva pentru rapoartele B/A şi C/A şi obţinem *coeficientul de reflexie*, $R = |B/A|^2$ şi *coeficientul de transmisie*, $T = |C/A|^2$. Aceşti coeficienţi sunt daţi de

$$R = \left[1 + \frac{4k^2\alpha^2}{(k^2 - \alpha^2)^2 \sin^2(\alpha L)}\right]^{-1} = \left[1 + \frac{4E(V_0 + E)}{V_0^2 \sin^2(\alpha L)}\right]^{-1} \qquad [4.118a]$$

şi

$$T = \left[1 + \frac{(k^2 - \alpha^2)^2 \sin^2(\alpha L)}{4k^2\alpha^2}\right]^{-1} = \left[1 + \frac{V_0^2 \sin^2(\alpha L)}{4E(V_0 + E)}\right]^{-1} \qquad [4.118b]$$

unde am scris $L = 2a$. Avem, desigur, $R + T = 1$. De asemenea, remarcăm faptul că rezultatele de mai sus pot fi obţinute din cele corespunzătoare date în [4.85] pentru bariera de

potenţial, prin efectuarea substituţiei evidente $V_0 \to -V_0$, $k' \to \alpha$ şi $a \to L$ (precizăm că lărgimea barierei de potenţial considerate în secţiunea 4.4 a fost notată prin a, în timp ce aici, mărimea corespunzătoare a fost notată prin L).

Referitor la rezultatele [4.118], un punct important îl constituie din nou faptul că T, coeficientul de transmisie, este subunitar, în contradicţie cu predicţia clasică conform căreia particula ar trebui întotdeauna să fie transmisă. Comportarea lui T, ca funcţie de energia E, se deduce imediat din [4.118b]. Observăm, că $T = 0$ pentru $E = 0$. Pe măsură ce E creşte, T urcă şi el, apoi fluctuează între valoarea sa maximă ($T = 1$) pentru $\alpha L = n\pi$ ($n = 1, 2,...$) şi minimă pentru $\alpha L = (2n + 1)\pi/2$. Să notăm că la fel ca în cazul barierei de potenţial, transmisia perfectă apare atunci când lăţimea L este egală cu un număr întreg sau semiîntreg de lungimi de undă ($2\pi/\alpha$) în regiunea interioară. În final, când E este mare comparativ cu V_0, coeficientul de transmisie devine asimptotic egal cu unu. Acest lucru este ilustrat în fig. 4.14, unde T este reprezentat ca o funcţie de E/V_0, pentru o groapă de potenţial al cărei parametru de forţă este $\gamma = 10$.

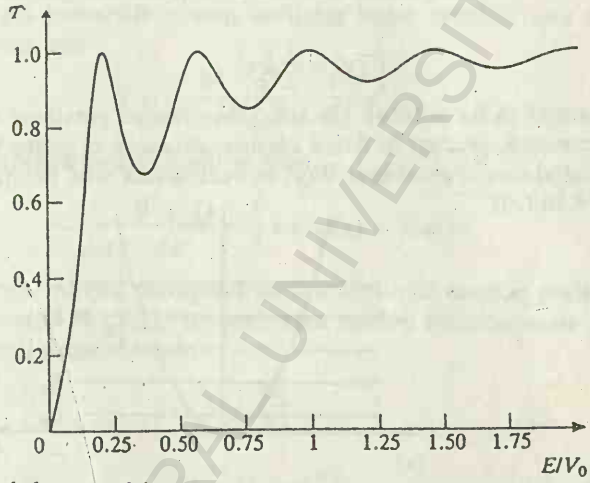


Fig. 4.14. Coeficientul de transmisie pentru o groapă de potenţial dreptunghiulară cu $\gamma = 10$, ca funcţie de raportul E/V_0.

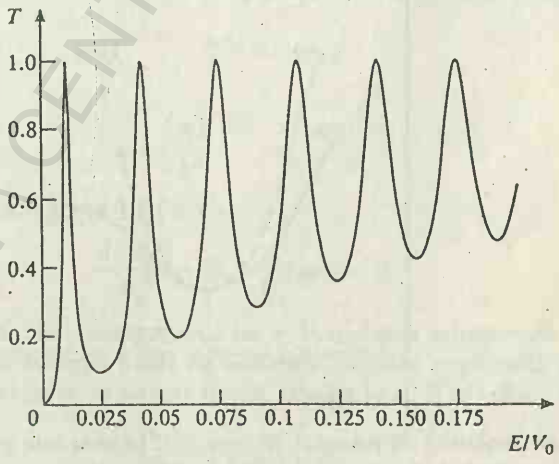


Fig. 4.15. Coeficientul de transmisie pentru o groapă puternică de potenţial cu $\gamma = 100$, ca funcţie de raportul E/V_0.

BCU IASI | CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Cazul unei particule de joasă energie, împrăştiată pe o groapă foarte puternică este de un interes aparte. Folosind [4.118b], coeficientul de transmisie este foarte mic aproape oriunde, exceptând o serie de *maxime înguste* (unde $T = 1$), care se ating atunci când este îndeplintă condiţia $\alpha L = n\pi$. Se spune că astfel de vârfuri pronunţate ale coeficientului de transmisie reprezintă *rezonanţe*; evident, ele sunt tipice comportamentului ondulatoriu al particulei şi sunt ilustrate în fig. 4.15, pentru o groapă dreptunghiulară, pentru care $\gamma = 100$.

4.7. OSCILATORUL LINIAR ARMONIC

Vom studia acum mişcarea unidimensională a unei particule de masă m atrasă de către un centru fix printr-o forţă proporţională cu deplasarea faţă de acel centru. Astfel, alegând originea ca centrul forţei, forţa restabilizatoare este dată de $F = -kx$ (legea lui Hooke), unde k este constanta forţei. Această forţă poate fi reprezentată printr-o energie potenţială

$$V(x) = \frac{1}{2}kx^2 \qquad [4.119]$$

care este reprezentată în fig. 4.16(a). Un astfel de potenţial parabolic este de mare importanţă în fizica cuantică, precum în fizica clasică, deoarece el poate fi utilizat în aproximarea unui potenţial continuu arbitrar $W(x)$ în vecinătatea unei poziţii de echilibru stabil în $x = a$ (v. fig. 4.16.(b)).

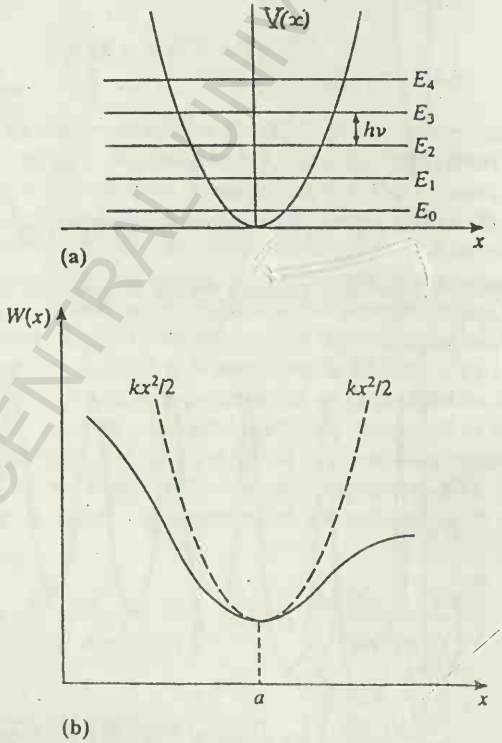


Fig. 4.16. (a) Groapa parabolică de potenţial, $V(x) = kx^2/2$. Acesta este potenţialul oscilatorului liniar armonic. De asemenea, sunt reprezentate primele câteva valori proprii ale energiei [4.143]. (b) În vecinătatea unei poziţii de echilibru $x = a$, o groapă de potenţial continuu $W(x)$ poate fi aproximată printr-un potenţial de oscilator liniar armonic.

Într-adevăr, dacă dezvoltăm $W(x)$ în serie Taylor în jurul punctului $x = a$, avem

$$W(x) = W(a) + (x-a)W'(a) + \frac{1}{2}(x-a)^2 W''(a) + \ldots \qquad [4.120a]$$

cu

$$W'(a) = \left(\frac{dW(x)}{dx}\right)_{x=a}, \qquad W''(a) = \left(\frac{d^2W(x)}{dx^2}\right)_{x=a}. \qquad [4.120b]$$

Deoarece în $x = a$, $W(x)$ are un minim, avem $W'(a) = 0$ şi $W''(a) > 0$. Alegând a ca origine a coordonatelor de poziţie şi $W(a)$ ca origine a scalei de energie, observăm că potenţialul oscilatorului liniar armonic [4.119] (cu $k = W''(a)$) este o primă aproximaţie a lui $W(x)$. Prin urmare, oscilatorul liniar armonic constituie prototipul sistemelor în care există vibraţii mici în jurul unui punct de echilibru stabil. Acest lucru va fi ilustrat în Cap.10, pentru cazul mişcării de vibraţie a nucleelor în molecule.

Cum energia potenţială a unui oscilator liniar armonic este dată de [4.119], operatorul hamiltonian este

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2 \qquad [4.121]$$

iar ecuaţia Schrödinger cu valori proprii se scrie

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2\psi(x) = E\psi(x) \qquad [4.122]$$

Evident, toate funcţiile proprii corespund stărilor legate de energie pozitivă. Este convenabil să rescriem ecuaţia [4.122] în termenii unor mărimi adimensionale. Mai întâi, introducem valorile proprii adimensionale

$$\lambda = \frac{2E}{\hbar\omega} \qquad [4.123]$$

unde

$$\omega = (k/m)^{1/2} \qquad [4.124]$$

este pulsaţia a unui oscilator clasic corespunzător. De asemenea, vom utiliza variabila adimensională

$$\xi = \alpha x \qquad [4.125]$$

unde

$$\alpha = \left(\frac{mk}{\hbar^2}\right)^{1/4} = \left(\frac{m\omega}{\hbar}\right)^{1/2}. \qquad [4.126]$$

Atunci, ecuaţia Schrödinger [4.122] devine

$$\frac{d^2\psi(\xi)}{d\xi^2} + (\lambda - \xi^2)\psi(\xi) = 0. \qquad [4.127]$$

Să analizăm, întâi, comportarea lui ψ în regiunea asimptotică $|\xi| \to \infty$. Pentru orice valoare finită a energiei totale E, mărimea λ devine neglijabilă în raport cu ξ^2 în limita $|\xi| \to \infty$, astfel încât, în această limită, ecuaţia [4.127] se reduce la

$$\left(\frac{d^2}{d\xi^2} - \xi^2\right)\psi(\xi) = 0. \qquad [4.128]$$

Pentru $|\xi|$ suficient de mare, este uşor de verificat că funcţiile

$$\psi(\xi) = \xi^p \, e^{\pm \xi^2/2} \qquad [4.129]$$

satisfac ecuaţia [4.128] în ceea ce priveşte termenii dominanţi (care sunt de ordinul $\xi^2\psi$), pentru orice p finit. Deoarece funcţia de undă ψ trebuie să fie mărginită peste tot, inclusiv în $\xi = \pm\infty$, soluţia fizic acceptabilă trebuie să conţină la exponent doar semnul minus. Prin urmare, analiza asimptotică sugerează căutarea soluţiilor ecuaţiei [4.127] valabile pentru toate valorile ξ, de forma

$$\psi(\xi) = e^{-\xi^2/2} \, H(\xi) \qquad [4.130]$$

unde $H(\xi)$ sunt funcţii care nu trebuie să afecteze comportarea asimptotică a lui ψ. Înlocuind [4.130] în [4.127], obţinem pentru $H(\xi)$ ecuaţia diferenţială

$$\frac{d^2H}{d\xi^2} - 2\xi\frac{dH}{d\xi} + (\lambda - 1)H = 0 \qquad [4.131]$$

numită *ecuaţia Hermite*.

Pentru a rezolva această ecuaţie, să dezvoltăm funcţia $H(\xi)$ în serie de puteri ale lui ξ. Deoarece potenţialul oscilatorului armonic, [4.119], este astfel încât $V(-x) = V(x)$, din discuţia noastră din secţiunea 4.5 ştim că funcţiile proprii $\psi(x)$ ale ecuaţiei Schrödinger [4.122] trebuie să aibă o paritate definită. Prin urmare, vom considera separat stările pare şi cele impare.

Stările pare

Pentru aceste stări, avem $\psi(-\xi) = \psi(\xi)$ şi, prin urmare, $H(-\xi) = H(\xi)$, astfel încât, pentru $H(\xi)$, putem scrie seria de puteri

$$H(\xi) = \sum_{k=0}^{\infty} c_k \xi^{2k}, \qquad c_0 \neq 0 \qquad [4.132]$$

care conţine numai puterile *pare* ale lui ξ. Substituind [4.132] în ecuaţia Hermite [4.131], găsim că

$$\sum_{k=0}^{\infty} [2k(2k-1)\, c_k \xi^{2(k-1)} + (\lambda - 1 - 4k) c_k \xi^{2k}] = 0 \qquad [4.133]$$

sau

$$\sum_{k=0}^{\infty} [2(k+1)(2k+1)\, c_{k+1} + (\lambda - 1 - 4k)\, c_k] \xi^{2k} = 0. \qquad [4.134]$$

Această ecuaţie va fi satisfăcută în condiţiile în care coeficientul fiecărei puteri a lui ξ se anulează separat, astfel încât obţinem *relaţia de recurenţă*

$$c_{k+1} = \frac{4k + 1 - \lambda}{2(k+1)(2k+1)} c_k \,. \qquad [4.135]$$

Astfel, dat fiind $c_0 \neq 0$, toţi coeficienţii c_k pot fi determinaţi succesiv, folosind ecuaţia de mai sus. Prin urmare, am obţinut o reprezentare în serie a soluţiei pare [4.132] a ecuaţiei Hermite.

Dacă aceste serii nu se întrerup, din [4.135], observăm că pentru k mari, avem

$$c_{k+1} / c_k \propto 1/k \,. \qquad [4.136]$$

Acest raport este acelaşi cu cel al seriilor lui $\xi^{2p}\exp(\xi^2)$, unde p are o valoare finită. Folosind [4.130], găsim atunci că funcţia de undă $\psi(\xi)$ are o comportare asimptotică de forma

$$\psi(x) \underset{|\xi|\to\infty}{\propto} \xi^{2p} e^{\xi^2/2} \qquad [4.137]$$

care este evident neacceptabilă. Singura cale de a evita această nemărginire a lui $\psi(\xi)$ la valori mari ai lui $|\xi|$ este aceea de a impune condiţia ca seriile [4.132] *să se întrerupă*, ceea ce înseamnă că $H(\xi)$ trebuie să fie un *polinom* în variabila ξ^2. Fie ξ^{2N} cea mai mare putere a lui ξ^2 a acestui polinom, unde $N = 0, 1, 2,...$ este un întreg pozitiv sau zero. Astfel, în [4.132], avem $c_N \neq 0$, în timp ce coeficientul c_{N+1} trebuie să se anuleze. folosind relaţia de recurenţă [4.135], observăm că aceasta se va întâmpla dacă şi numai dacă λ ia valorile discrete

$$\lambda = 4N + 1, \qquad N = 0, 1, 2,... \qquad [4.138]$$

În această situaţie, fiecărei valori $N = 0, 1, 2,...$ îi corespunde o funcţie pară $H(\xi)$, care este un polinom de ordinul $2N$ în ξ şi o funcţie de undă pară $\psi(\xi)$ fizic acceptabilă, care este dată de [4.130].

Stările impare

În acest caz, avem $\psi(-\xi) = -\psi(\xi)$ şi, deci, $H(-\xi) = -H(\xi)$. Astfel, începem prin scrierea seriei de puteri pentru $H(\xi)$

$$H(\xi) = \sum_{k=0}^{\infty} d_k \xi^{2k+1}, \qquad d_0 \neq 0 \qquad [4.139]$$

care conţine doar puterile *impare* ale lui ξ. Substituind [4.139] în ecuaţia Hermite [4.131], obţinem pentru coeficienţii d_k relaţia de recurenţă

$$d_{k+1} = \frac{4k + 3 - \lambda}{2(k + 1)(2k + 3)} d_k. \qquad [4.140]$$

Pentru k mari, avem $d_{k+1}/d_k \sim k^{-1}$, astfel încât funcţia de undă $\psi(\xi)$, dată de [4.130], va fi din nou nemărginită pentru $|\xi|$ mari, afară de cazul când seriile [4.139] pentru $H(\xi)$ se întrerup. Fie ξ^{2N+1} cea mai mare putere a lui ξ din [4.139], unde $N = 0, 1, 2,...$ Deoarece $d_N \neq 0$, în timp ce se impune anularea lui d_{N+1}, din relaţia de recurenţă [4.140], observăm că λ trebuie să ia una din valorile discrete

$$\lambda = 4N + 3, \qquad N = 0, 1, 2,... \qquad [4.141]$$

Atunci, fiecărei valori $N = 0, 1, 2,...$ îi va corespunde o funcţie impară $H(\xi)$ care este un polinom de ordinul $2N + 1$ în ξ şi o funcţie de undă impară $\psi(\xi)$ fizic acceptabilă, dată de [4.130].

Nivele energetice

Suprapunând rezultatele pe care le-am obţinut pentru cazurile pare şi impare, din [4.138] şi [4.141] observăm că valoarea proprie λ trebuie să ia una dintre valorile discrete

$$\lambda = 2n + 1, \qquad n = 0, 1, 2,... \qquad [4.142]$$

BCU IAŞI CENTRALĂ UNIVERSITARĂ

unde numărul cuantic n este un întreg pozitiv sau zero. Folosind ecuaţia [4.123], găsim, prin urmare, că spectrul energetic al oscilatorului liniar armonic este dat de

$$E_n = (n + \tfrac{1}{2})\hbar\omega = (n + \tfrac{1}{2})h\nu, \qquad n = 0, 1, 2, \ldots \qquad [4.143]$$

unde $\nu = \omega/2\pi$ este frecvenţa corespunzătoare oscilatorului clasic.

În contrast cu mecanica clasică, care prezice că energia E a unui oscilator liniar armonic poate avea orice valoare, din [4.143] observăm că, în mecanica cuantică, spectrul său energetic constă dintr-o succesiune infinită de nivele *discrete* (v. fig. 4.16.(*a*)). Pentru orice valoare proprie finită [4.143], particula este *legată*. Nivelele energetice [4.43] sunt egal distanţate şi sunt similare celor descoperite de către Planck în 1900 pentru modurile câmpului de radiaţie (v. secţiunea 1.1). Aceasta se datorează faptului că o descompunere a câmpului electromagnetic în moduri normale este, în esenţă, o descompunere în oscilatori armonici decuplaţi. Cu toate acestea, să remarcăm faptul că, în conformitate cu [4.143], oscilatorul liniar armonic are chiar în cea mai joasă stare ($n = 0$) energia $\hbar\omega/2$. Valoarea finită $\hbar\omega/2$ a nivelului energetic fundamental, care se numeşte *energia de zero* a oscilatorului liniar armonic, este în mod evident tot un fenomen cuantic. Ca şi în cazul gropii de potenţial infinite discutate în secţiunea 4.5, existenţa acestei energii de zero este direct corelată cu principiul de nedeterminare (v. Problema 4.12). În mecanica clasică, cea mai joasă energie posibilă a oscilatorului ar fi, evident, zero, corespunzând particulei în repaus în origine, dar în mecanica cuantică acest lucru este interzis de către relaţia de nedeterminare [2.70]. Remarcăm, de asemenea, că valorile proprii [4.143] sunt *nedegenerate*, deoarece pentru fiecare valoare a numărului cuantic n există doar o singură funcţie proprie (până la un factor multiplicativ arbitrar); acest lucru este în concordanţă cu observaţia anterioară că stările legate unidimensionale sunt nedegenerate.

Polinoamele Hermite

Să revenim, acum, la funcţia de undă $\psi(\xi)$. Folosind [4.130] şi adunând rezultatele noastre pentru ambele cazuri, par şi impar, observăm că soluţiile fizic acceptabile ale ecuaţiei [4.127], care corespund valorilor proprii [4.142], sunt date de

$$\psi_n(\xi) = e^{-\xi^2/2} H_n(\xi) \qquad [4.144]$$

unde, funcţiile $H_n(\xi)$ sunt polinoame de ordinul n. Ambele funcţii, $\psi_n(\xi)$ şi $H_n(\xi)$ au paritatea lui n. Mai mult, polinoamele $H_n(\xi)$ satisfac ecuaţia Hermite [4.131] cu $\lambda = 2n + 1$, anume

$$\frac{d^2H_n}{d\xi^2} - 2\xi\frac{dH_n}{d\xi} + 2nH_n = 0 \qquad [4.145]$$

Polinoamele $H_n(\xi)$ se numesc *polinoame Hermite*. Este evident faptul că, din discuţiile anterioare, aceste polinoame sunt unic definite, exceptând o constantă multiplicativă arbitrară. De regulă, această constantă este astfel aleasă, încât cea mai mare putere a lui ξ apare în $H_n(\xi)$ cu coeficientul 2^n. Acest fapt este consistent cu următoarea definiţie a polinoamelor Hermite:

$$H_n(\xi) = (-1)^n e^{\xi^2} \frac{d^n e^{-\xi^2}}{d\xi^n}. \qquad [4.146]$$

Primele câteva polinoame Hermite, obţinute din [4.146], sunt

$$\begin{aligned} H_0(\xi) &= 1 \\ H_1(\xi) &= 2\xi \\ H_2(\xi) &= 4\xi^2 - 2 \\ H_3(\xi) &= 8\xi^3 - 12\xi \\ H_4(\xi) &= 16\xi^4 - 48\xi^2 + 12 \\ H_5(\xi) &= 32\xi^5 - 160\xi^3 + 120\xi . \end{aligned} \qquad [4.147]$$

Să observăm că definiţia [4.146] implică faptul că $H_n(\xi)$ are n zerouri reale.

O altă definiţie a polinoamelor Hermite $H_n(\xi)$, care este echivalentă cu [4.146], implică utilizarea unei *funcţii generatoare* $G(\xi,s)$. Aceasta este

$$G(\xi, s) = e^{-s^2 + 2s\xi} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{H_n(\xi)}{n!} s^n . \qquad [4.148]$$

Această relaţie înseamnă că dacă funcţia $\exp(-s^2 + 2s\xi)$ se dezvoltă în serie după puterile lui s, coeficienţii puterilor succesive ale lui s sunt chiar $1/n!$ din polinoamele Hermite $H_n(\xi)$. Folosind funcţia generatoare [4.148], este simplu de arătat (problema 4.13) că polinoamele Hermite satisfac relaţiile de recurenţă

$$H_{n+1}(\xi) - 2\xi H_n(\xi) + 2nH_{n-1}(\xi) = 0 \qquad [4.149]$$

şi

$$\frac{dH_n(\xi)}{d\xi} = 2nH_{n-1}(\xi) \qquad [4.150]$$

Se observă imediat că ecuaţia diferenţială de ordinul cel mai scăzut pentru H_n care poate fi construită din aceste două relaţii de recurenţă este ecuaţia [4.145], satisfăcută de către polinoamele Hermite. Mai mult, echivalenţa celor două definiţii, [4.146] şi [4.148], poate fi demonstrată folosind ambele expresii pentru $G(\xi, s)$, date de [4.148]., diferenţiind de n ori în raport cu s şi apoi calculând limita când s tinde la zero (problema 4.14).

Funcţiile de undă ale oscilatorului liniar armonic

Folosind [4.144], observăm că fiecărei valori discrete E_n a energiei date de [4.143] îi corespunde una şi numai una dintre funcţiile proprii fizic acceptabile, anume

$$\psi_n(x) = N_n e^{-\alpha^2 x^2/2} H_n(\alpha x) \qquad [4.151]$$

unde ne-am întors la variabila noastră x. Ambele funcţii $H_n(\alpha x)$ şi $\psi_n(x)$ au paritatea lui n şi au n zerouri reale. Mărimea N_n scrisă în dreapta ecuaţiei [4.151] este o constantă care (până la un factor de fază arbitrar) poate fi determinată impunând condiţia ca funcţia de undă [4.151] să fie normată la unitate. Aceasta înseamnă

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi_n(x)|^2 dx = \frac{|N_n|^2}{\alpha} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\xi^2} H_n^2(\xi) d\xi = 1 . \qquad [4.152]$$

Pentru a evalua integrala din dreapta lui [4.152], considerăm funcţia generatoare $G(\xi, s)$ dată de [4.148], ca şi o a doua funcţie generatoare

BCU IAŞI - CENTRUL UNIVERSITY LIBRARY

$$G(\xi, t) = e^{-t^2+2t\xi} = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{H_m(\xi)}{m!} t^m . \qquad [4.153]$$

Utilizând [4.148] şi [4.153], putem scrie

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\xi^2} G(\xi, s) G(\xi, t)\, d\xi = \sum_{n=0}^{\infty}\sum_{m=0}^{\infty} \frac{s^n t^m}{n!\, m!} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\xi^2} H_n(\xi) H_m(\xi)\, d\xi . \qquad [4.154]$$

Deoarece

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} dx = \sqrt{\pi} \qquad [4.155]$$

integrala din partea dreaptă a ecuaţiei [4.154] devine

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\xi^2} e^{-s^2+2s\xi} e^{-t^2+2t\xi} d\xi = e^{2st} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-(\xi-s-t)^2} d(\xi - s - t) =$$

$$= \sqrt{\pi}\, e^{2st} = \sqrt{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(2st)^n}{n!} . \qquad [4.156]$$

Egalând coeficienţii puterilor egale ale lui s şi t din membrul drept al ecuaţiilor [4.154] şi [4.156], găsim că

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\xi^2} H_n^2(\xi)\, d\xi = \sqrt{\pi}\, 2^n n! \qquad [4.157]$$

şi

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\xi^2} H_n(\xi) H_m(\xi)\, d\xi = 0, \qquad n \neq m. \qquad [4.158]$$

Din ecuaţiile [4.152] şi [4.157], observăm că, până la un factor complex de multiplicare arbitrar, de modul unu, constanta de normare N_n este dată de

$$N_n = \left(\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}\, 2^n n!}\right)^{1/2} \qquad [4.159]$$

astfel încât funcţiile proprii normate ale oscilatorului liniar armonic sunt date de

$$\psi_n(x) = \left(\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}\, 2^n n!}\right)^{1/2} e^{-\alpha^2 x^2/2} H_n(\alpha x) . \qquad [4.160]$$

Mai mult, rezultatul [4.158] implică faptul că

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n^*(x)\, \psi_m(x)\, dx = 0, \qquad n \neq m \qquad [4.161]$$

astfel încât funcţiile de undă (reale) ale oscilatorului armonic, $\psi_n(x)$ şi $\psi_m(x)$ sunt *ortogonale*, dacă $n \neq m$, în conformitate cu faptul că ele corespund valorilor proprii nedegenerate ale energiei. Evident, putem comasa ecuaţiile [4.152] şi [4.161], scriind că setul funcţiilor proprii normate [4.160] satisface relaţiile

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n^*(x)\, \psi_m(x)\, dx = \delta_{nm} \qquad [4.162]$$

şi, deci, este *ortonormat*.

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În acest punct, este important de subliniat faptul că şi alte integrale care implică funcţii de undă ale oscilatorului armonic pot fi, de asemenea, evaluate utilizând funcţia generatoare [4.148] a polinoamelor Hermite. De exemplu, să considerăm integrala

$$x_{nm} = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n^*(x) x \psi_m(x)\, dx = \frac{N_n N_m}{\alpha^2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\xi^2} \xi H_n(\xi) H_m(\xi)\, d\xi \qquad [4.163]$$

de care vom avea nevoie în continuare, în această carte. Din nou, folosind cele două funcţii generatoare, $G(\xi, s)$ şi $G(\xi, t)$, să considerăm, acum, mărimea

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\xi^2} \xi G(\xi, s) G(\xi, t) d\xi = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{s^n t^m}{n!\, m!} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\xi^2} \xi H_n(\xi) H_m(\xi)\, d\xi . \qquad [4.164]$$

Folosind rezultatul [4.155], se găseşte faptul că integrala din partea stângă este dată de

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\xi^2} \xi e^{-s^2+2s\xi} e^{-t^2+2t\xi} d\xi = \sqrt{\pi}(s+t) e^{2st} =$$

$$= \sqrt{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{2^n}{n!} (s^{n+1} t^n + s^n t^{n+1}) . \qquad [4.165]$$

Comparând coeficienţii puterilor egale ale lui s şi t din membrul drept al ecuaţiilor [4.164] şi [4.165], şi folosind [4.159] se observă că

$$x_{nm} = \begin{cases} 0, & m \neq n \pm 1 \\ \frac{1}{\alpha}\left(\frac{n+1}{2}\right)^{1/2}, & m = n+1 \\ \frac{1}{\alpha}\left(\frac{n}{2}\right)^{1/2}, & m = n-1 \end{cases} \qquad [4.166]$$

Acest rezultat poate fi obţinut, de asemenea (problema 4.15), folosind relaţia de recurenţă [4.149] împreună cu relaţia de ortonormare [4.162] şi rezultatul [4.159]. În particular, remarcăm faptul că pentru orice funcţie de undă ψ_n a oscilatorului armonic, valoarea medie a lui x se anulează:

$$\langle x \rangle = x_{nn} = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n^*(x) x \psi_n(x)\, dx = 0 . \qquad [4.167]$$

Acest lucru putea fi anticipat din considerente generale de simetrie. Într-adevăr, funcţiile de undă ale oscilatorului armonic au o paritate *definită* (pară, dacă n este par, *impară* dacă n este impar), astfel încât $|\psi_n(x)|^2$ este o funcţie *pară* de x. Integrandul $x|\psi_n(x)|^2$, care apare în [4.167] este, prin urmare, o funcţie *impară* de x, astfel încât integrala sa luată între $-\infty$ şi $+\infty$ se anulează.

Comparaţie cu teoria clasică

Funcţiile proprii $\psi_n(x)$ ale oscilatorului liniar armonic corespunzătoare celor mai joase patru valori proprii ($n = 0,...,3$) sunt desenate în fig. 4.17, în stânga. În dreapta, sunt prezentate densităţile corespunzătoare de probabilitate a poziţiei, $|\psi_n|^2$, împreună cu limitele mişcării pentru un oscilator clasic, având energia corespunzătoare E_n şi densitatea de probabilitate clasică P_c pentru un astfel de oscilator. Conform mecanicii clasice, poziţia particulei este dată de $x = x_0 \sin \omega t$ (unde x_0 este amplitudinea oscilaţiei), viteza sa

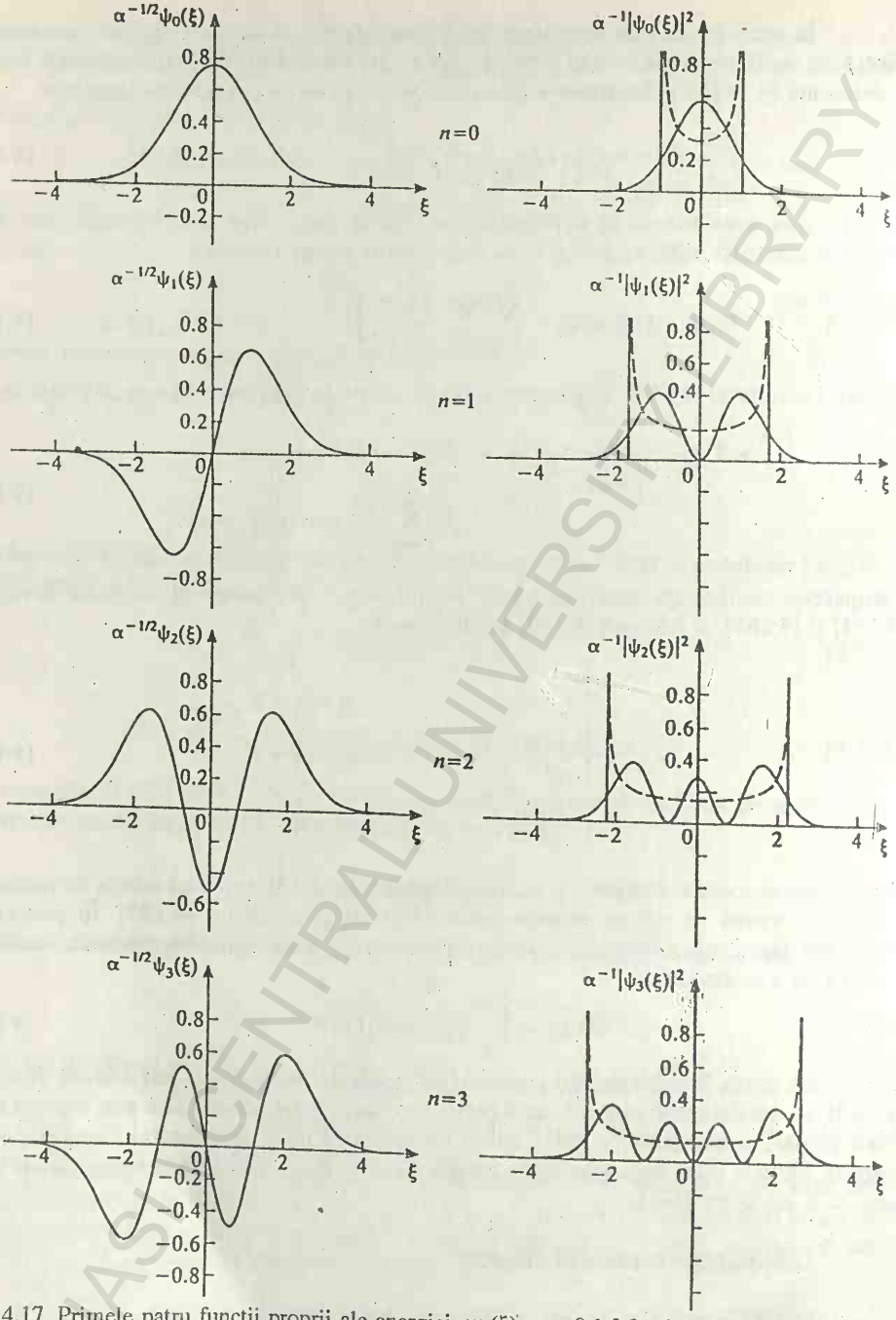


Fig. 4.17. Primele patru funcţii proprii ale energiei, $\psi_n(\xi)$, n = 0,1,2,3, ale oscilatorului liniar armonic sunt reprezentate în stânga. În dreapta figurii, sunt arătate densităţile de probabilitate corespunzătoare ale poziţiei, $|\psi_n(\xi)|^2$ (curbele pline), împreună cu limitele mişcării pentru un oscilator clasic, având energia E_n şi densitatea de probabilitate clasică, $P_c(\xi)$, pentru un astfel de oscilator (curba punctată).

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

este $v = \omega x_0 \cos \omega t$ şi energia este $E = m\omega^2 x_0^2/2$. Mişcarea clasică are loc între punctele de întoarcere, pentru care $E = V(x)$, plasată în $\pm x_0 = \pm(2E/m\omega^2)^{1/2}$. Probabilitatea $P_c(x)dx$ ca la o observare întâmplătoare particula clasică să fie găsită în intervalul dx este egală cu fracţiunea din timpul total petrecut de particulă în acel interval. Dacă $T = 2\pi/\omega$ desemnează perioada de oscilaţie, vom avea, deci

$$P_c(x)\,dx = \frac{1}{T}\frac{2dx}{v} = \frac{dx}{\pi(x_0^2 - x^2)^{1/2}}. \qquad [4.168]$$

Conform aşteptărilor, densitatea de probabilitate clasică $P_c(x)$ este maximă în vecinătatea punctelor de întoarcere $\pm x_0$, unde viteza particulei clasice se anulează. În funcţie de variabila redusă $\xi = \alpha x$, punctele clasice de întoarcere sunt localizate în $\pm\xi_0 = \pm\alpha x_0 = \pm\lambda^{1/2}$ (unde, ne amintim că $\lambda = 2E/\hbar\omega$), iar densitatea clasică de probabilitate este

$$P_c(\xi) = \frac{1}{\pi(\xi_0^2 - \xi^2)^{1/2}} \qquad [4.169]$$

Din fig. 4.17 este evident că pentru valori mici ale numărului cuantic n, densităţile de probabilitate cuantică a poziţiei, $|\psi_n|^2$, sunt foarte diferite de densităţile corespunzătoare, P_c, pentru oscilatorul clasic. De exemplu, în cazul stării fundamentale ($n = 0$), densitatea de probabilitate cuantică $|\psi_0|^2$ este maximă în $x = 0$, în timp ce particula clasică este cel mai adesea găsită în punctele de capăt ale mişcării sale, aşa cum am văzut mai sus.

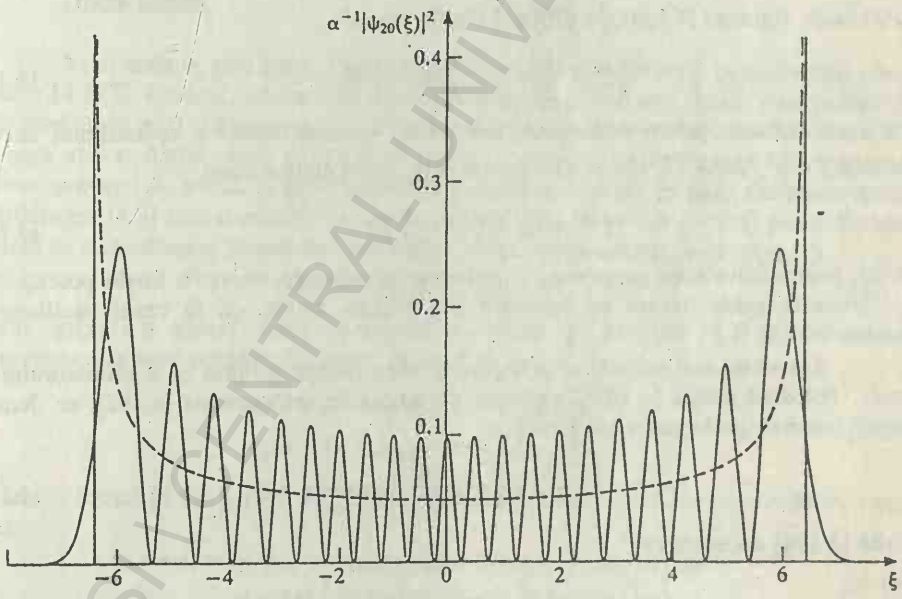


Fig. 4.18. Comparaţia densităţii de probabilitate clasică a poziţiei pentru starea $n = 20$ a unui oscilator liniar armonic (curba plină) cu densitatea de probabilitate a unui oscilator clasic (curba punctată), având o energie totală $E_{n=20} = (41/2)\,\hbar\omega$.

În conformitate cu predicţiile făcute (v. secţiunea 3.6), funcţiile de undă ψ_n se curbează către axă şi au n zerouri în regiunea clasic permisă. În exteriorul acestei regiuni, funcţiile de undă se curbează îndepărtându-se de axă şi descresc rapid, dar, cu toate acestea, există o probabilitate finită de a găsi particula în afara regiunii clasic permise. Pe

BUCUREŞTI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

măsură ce n creşte, acordul dintre densităţile de probabilitate clasică şi cuantică se îmbunătăţeşte. Acest lucru este în concordanţă cu *principiul de corespondenţă* al lui Bohr şi este ilustrat în fig. 4.18, unde densitatea de probabilitate cuantică a poziţiei $|\psi_n|^2$ este reprezentată pentru $n = 20$, împreună cu densitatea de probabilitate P_c a oscilatorului armonic corespunzător, având o energie totală $E_{n=20} = (41/2)\,\hbar\omega$. În afara unor fluctuaţii rapide ale curbei cuantice, se observă o concordanţă destul de bună dintre rezultatele clasice şi cele cuantice.

Este interesant, de asemenea, să evaluăm valoarea medie a energiei potenţiale în starea ψ_n, şi anume

$$\langle V\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n^*(x)\,\frac{1}{2}kx^2\psi_n(x)\,dx = \frac{1}{2}k\langle x^2\rangle \qquad [4.170]$$

unde

$$\langle x^2\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n^*(x)\,x^2\psi_n(x)\,dx \qquad [4.171]$$

Integrala din dreapta acestei ecuaţii poate fi evaluată folosind funcţia generatoare [4.148] sau folosind relaţia de recurenţă [4.149], împreună cu relaţia de ortonormare [4.162]. Rezultatul este (problema 4.16).

$$\langle x^2\rangle = \frac{2n+1}{2\alpha^2} = \left(n+\frac{1}{2}\right)\frac{\hbar}{m\omega} \qquad [4.172]$$

astfel încât, folosind [4.124], [4.170] şi [4.143], avem

$$\langle V\rangle = \frac{1}{2}\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega = \frac{1}{2}E_n\,. \qquad [4.173]$$

Din acest rezultat, putem deduce, de asemenea, valoarea medie a operatorului energie cinetică $T = p_x^2/2m = -(\hbar^2/2m)d^2/dx^2$ în starea ψ_n. Aceasta înseamnă

$$\langle T\rangle = E_n - \langle V\rangle = \frac{1}{2}E_n\,. \qquad [4.174]$$

Astfel, pentru orice stare proprie ψ_n a oscilatorului armonic, energiile medii potenţială şi cinetică sunt egale fiecare cu jumătate din energia totală, ca în cazul oscilatorului armonic.

Am văzut mai sus că $\langle x\rangle = 0$ pentru orice funcţie proprie ψ_n a oscilatorului armonic. Folosind relaţia [4.150] împreună cu relaţia de ortonormare [4.162], se demonstrează imediat (problema 4.16) faptul că

$$\langle p_x\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n^*(x)\left(-i\hbar\frac{d}{dx}\right)\psi_n(x)\,dx = 0 \qquad [4.175]$$

iar din [4.174] deducem că

$$\langle p_x^2\rangle = 2m\langle T\rangle = mE_n = \left(n+\frac{1}{2}\right)m\hbar\omega\,. \qquad [4.176]$$

4.8. POTENŢIALUL PERIODIC

Ca un ultim exemplu din seria problemelor unidimensionale, vom considera mişcarea unei particule într-un potenţial de perioadă l, astfel încât

$$V(x+l) = V(x)\,. \qquad [4.177]$$

BCU IAŞI CENTRALA UNIVERSITY LIBRARY

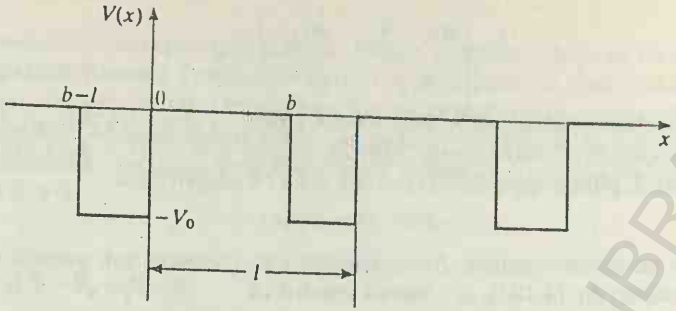


Fig. 4.19. Un potenţial periodic cu porţiuni dreptunghiulare, numit potenţialul Kronig-Penney. Perioada are lungimea l. Gropile reprezintă schematic atracţia exercitată de atomii (ionii) reţelei cristaline asupra electronilor.

În fig. 4.19 este ilustrat un potenţial periodic cu porţiuni dreptunghiulară, numit potenţial *Kronig-Penney*, care poate fi utilizat ca model al interacţiunii la care este supus un electron dintr-o reţea cristalină constând dintr-un şir regulat de atomi separaţi prin distanţa l.

Unde Bloch

Vom deduce, mai întâi, câteva consecinţe generale datorate periodicităţii potenţialului [4.177]. Evident, cu toate că un cristal real are o lungime finită, vom presupune, ca o idealizare utilă, că ecuaţia [4.177] este adevărată pentru toate valorile lui x, de pe întreaga axă x. Astfel, dacă $\psi(x)$ este o soluţie a ecuaţiei Schrödinger [4.3], corespunzătoare energiei E, atunci şi $\psi(x+l)$ este, de asemenea, soluţie. În plus, deoarece ecuaţia Schrödinger [4.3] este o ecuaţie liniară de ordinul doi, orice soluţie $\psi(x)$ poate fi reprezentată ca o combinaţie liniară de două soluţii liniar independente, $\psi_1(x)$ şi $\psi_2(x)$

$$\psi(x) = c_1\psi_1(x) + c_2\psi_2(x). \qquad [4.178]$$

Acum, $\psi_1(x+l)$ şi $\psi_2(x+l)$ sunt, de asemenea, soluţii ale ecuaţiei [4.3] şi, deci, pot fi reprezentate ca nişte combinaţii liniare de $\psi_1(x)$ şi $\psi_2(x)$

$$\begin{aligned}\psi_1(x+l) &= a_{11}\psi_1(x) + a_{12}\psi_2(x)\\ \psi_2(x+l) &= a_{21}\psi_1(x) + a_{22}\psi_2(x).\end{aligned} \qquad [4.179]$$

Astfel, utilizând [4.178], [4.179], precum şi faptul că $\psi(x+l)$ este tot o soluţie, putem scrie

$$\begin{aligned}\psi(x+l) &= (c_1a_{11} + c_2a_{21})\psi_1(x) + (c_1a_{12} + c_2a_{22})\psi_2(x) =\\ &= d_1\psi_1(x) + d_2\psi_2(x).\end{aligned} \qquad [4.180]$$

Relaţia dintre coeficienţii (c_1, c_2) şi (d_1, d_2) implică matricea

$$\begin{pmatrix} d_1 \\ d_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix}. \qquad [4.181]$$

Să vedem ce se întâmplă dacă diagonalizăm matricea 2×2 din această ecuaţie. În acest caz, trebuie să rezolvăm ecuaţia

BCU IAŞI CENTRUL UNIVERSITAR LIBRARY

$$\begin{vmatrix} a_{11} - \lambda & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} - \lambda \end{vmatrix} = 0. \qquad [4.182]$$

care este o ecuaţie pătratică în λ, având două soluţii λ_1 şi λ_2. Dacă (c_1, c_2) este un vector propriu corespunzător uneia dintre valorile proprii $\lambda = \lambda_i$ $(i = 1,2)$ avem $d_1 = \lambda c_1$ şi $d_2 = \lambda c_2$. Astfel, printre soluţiile $\psi(x)$ există două cu proprietatea

$$\psi(x + l) = \lambda\psi(x) \qquad [4.183]$$

unde λ este un factor constant. Acest rezultat este cunoscut sub numele de *teorema lui Floquet*. Desigur, din [4.183], se observă imediat că

$$\psi(x + nl) = \lambda^n \psi(x), \qquad n = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots \qquad [4.184]$$

Acum, fie ψ_{λ_1} şi ψ_{λ_2} două soluţii ale ecuaţiei Schrödinger [4.3] corespunzătoare energiei E, care satisfac ecuaţia [4.183] şi corespund, respectiv, valorilor proprii λ_1 şi λ_2 ale ecuaţiei [4.182]. Fie ψ'_{λ_1} şi ψ'_{λ_2} derivatele lor respective. Dacă

$$W = \begin{vmatrix} \psi_{\lambda_1}(x) & \psi'_{\lambda_1}(x) \\ \psi_{\lambda_2}(x) & \psi'_{\lambda_2}(x) \end{vmatrix} \qquad [4.185]$$

reprezintă wronskianul lui ψ_{λ_1} şi ψ_{λ_2}, din [4.183] rezultă

$$W(x + l) = \lambda_1\lambda_2 W(x). \qquad [4.186]$$

Deoarece wronskianul celor două soluţii ale ecuaţiei Schrödinger [4.3], corespunzătoare aceleiaşi valori proprii ale energiei E este o constantă (v. nota 9 din Cap.3), rezultă că

$$\lambda_1\lambda_2 = 1. \qquad [4.187]$$

Să revenim, acum, la [4.183]. Dacă $|\lambda| > 1$, atunci este evident faptul că, din [4.184], ψ va creşte oricât de mult, când $x \to +\infty$ şi va descreşte indefinit, când $x \to -\infty$. Cazul contrar are loc dacă $|\lambda| < 1$. Prin urmare, soluţiile admisibile ale ecuaţiei Schrödinger există numai dacă $|\lambda| = 1$. Ţinând cont de rezultatul [4.187], putem, deci, scrie cele două mărimi λ_1 şi λ_2 sub forma

$$\lambda_1 = e^{iKl}, \qquad \lambda_2 = e^{-iKl} \qquad [4.188]$$

unde K este un număr real. Deoarece $\exp(2\pi in) = 1$, este evident că un set complet de funcţii de undă pot fi obţinute, restrângând valorile lui K la intervalul

$$-\frac{\pi}{l} \le K \le \frac{\pi}{l} \qquad [4.189]$$

Prin urmare, toate soluţiile fizic admisibile trebuie să satisfacă relaţia

$$\psi(x + nl) = e^{inKl}\,\psi(x), \qquad n = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots \qquad [4.190]$$

care este cunoscută sub numele de *condiţia Bloch*. Dacă scriem soluţia $\psi(x)$ sub forma

$$\psi(x) = e^{iKx}\,u_K(x) \qquad [4.191]$$

înseamnă că, din [4.190], avem

$$u_K(x + l) = u_K(x). \qquad [4.192]$$

Acest rezultat este cunoscut ca *teorema lui Bloch*. Observăm că *unda Bloch* [4.191] reprezintă o undă care se propagă cu lungimea de undă $\lambda = 2\pi/K$ şi a cărei amplitudine $u_K(x)$ este periodică, cu aceeaşi perioadă l ca şi cea a reţelei cristaline.

BU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Să analizăm acum spectrul energetic. Pentru simplitate, ne vom concentra atenţia asupra potenţialului Kroning-Penney (v. fig. 4.19) care prezintă caracteristicile de bază ale interacţiunii resimţite de către un electron într-un cristal şi care conduce la o problemă rezolvabilă imediat. Alegem zeroul scalei energetice astfel încât să coincidă cu vârful gropilor şi considerăm, succesiv, cele două cazuri pentru care energia electronului E este $-V_0 < E < 0$ şi $E > 0$.

Cazul 1. $-V_0 < E < 0$

Ecuaţia Schrödinger este

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \alpha^2\psi(x) = 0 \qquad \text{în interiorul gropilor} \qquad [4.193a]$$

şi

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} - \beta^2\psi(x) = 0 \qquad \text{între gropi} \qquad [4.193b]$$

unde (v. [4.106])

$$\alpha = \left[\frac{2m}{\hbar^2}(V_0 + E)\right]^{1/2}, \qquad \beta = \left(-\frac{2m}{\hbar^2}E\right)^{1/2}. \qquad [4.194]$$

Să rezolvăm ecuaţiile [4.193] pentru o "celulă" dată, de exemplu cea cuprinsă între $b - l$ şi b. Avem

$$\psi(x) = A\,e^{i\alpha x} + B\,e^{-i\alpha x}, \qquad b - l < x < 0 \qquad [4.195a]$$

$$\psi(x) = C\,e^{\beta x} + D\,e^{-\beta x}, \qquad 0 < x < b. \qquad [4.195b]$$

Acum, conform teoremei lui Bloch, soluţia $\psi(x)$ a ecuaţiei Schrödinger pentru un potenţial periodic are forma generală [4.191], unde amplitudinea $u_K(x)$ are aceeaşi perioadă l cu cea a reţelei cristaline. Cu alte cuvinte, electronul nu "aparţine" vreunui atom (ion) al reţelei, ci are aceeaşi probabilitate de a fi găsit în vecinătatea oricăruia dintre atomi. Folosind [4.191] şi [4.195], în "celula" $(b - l, b)$, găsim

$$u_K(x) = A\,e^{i(\alpha - K)x} + B\,e^{-i(\alpha + K)x}, \qquad b - l < x < 0 \qquad [4.196a]$$

$$u_K(x) = C\,e^{(\beta - iK)x} + D\,e^{(\beta + iK)x}, \qquad 0 < x < b \qquad [4.196b]$$

şi, deoarece $u_K(x)$ este periodică, ecuaţiile [4.196] determină $u_K(x)$ - şi deci pe $\psi(x)$ - pentru toate valorile lui x. De exemplu, dacă vrem să scriem funcţia $u_K(x)$ în regiunea $b < x < l$, folosim faptul că $u_K(x) = u_K(x - l)$ şi prin înlocuirea lui x prin $x - l$, în [4.196a], avem

$$u_K(x) = A\,e^{i(\alpha - K)(x - l)} + B\,e^{-i(\alpha + K)(x - l)}, \qquad b < x < l. \qquad [4.197]$$

Pentru a fi o soluţie fizic acceptabilă a ecuaţiei Schrödinger, funcţia de undă $\psi(x)$ şi prima sa derivată $d\psi(x)/dx$ - şi, deci $u_K(x)$ şi $du_K(x)/dx$ - trebuie să fie continue la ambele margini ale fiecărei gropi de potenţial. Periodicitatea lui $u_K(x)$ garantează faptul că dacă $u_K(x)$ şi $du_K(x)/dx$ sunt continue la marginile unei *singure* gropi, atunci ele vor fi

BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITY LIBRARY

continue la marginile *oricărei* gropi. Acum, din [4.196] observăm că prin impunerea condiției ca $u_K(x)$ și $du_K(x)/dx$ să fie continue în $x = 0$, obținem cele două relații

$$A + B = C + D, \qquad [4.198a]$$

$$i(\alpha - K)A - i(\alpha + K)B = (\beta - iK)C - (\beta + iK)D \qquad [4.198b]$$

în timp ce condițiile de continuitate aplicate în $x = b$ funcțiilor [4.196b] și [4.197] conduc la alte două ecuații

$$A\,e^{-i(\alpha-K)c} + B\,e^{i(\alpha+K)c} = C\,e^{(\beta-iK)b} + D\,e^{-(\beta+iK)b} \qquad [4.198.c]$$

$$i(\alpha - K)A\,e^{-i(\alpha-K)c} - i(\alpha + K)B\,e^{i(\alpha+K)c} = (\beta - iK)C\,e^{(\beta-iK)b} - (\beta + iK)D\,e^{-(\beta+iK)b} \qquad [4.198.d]$$

unde, $c = l - b$.

Ecuațiile [4.198] formează un sistem de patru ecuații omogene, cu patru necunoscute, A, B, C și D. Pentru ca acest sistem să admită o soluție netrivială, determinantul coeficienților A, B, C și D trebuie să se anuleze. Acest lucru conduce la condiția

$$\cos\alpha c \cosh\beta b - \frac{\alpha^2 - \beta^2}{2\alpha\beta}\sin\alpha c \sinh\beta b = \cos Kl \qquad [4.199]$$

care este o ecuație implicită pentru energia E.

Cazul 2. $E > 0$

Modificările necesare tratării cazului $E > 0$ sunt foarte simple. Din ecuația [4.194], observăm că atunci când energia E este pozitivă, mărimea β devine imaginară. Prin urmare, vom lua $\beta = ik$, cu $k = (2mE/\hbar^2)^{1/2}$. Deoarece în deducerea [4.199] nu s-a făcut nici o ipoteză asupra realității lui β, putem rescrie această ecuație pentru cazul $E > 0$, sub forma

$$\cos\alpha c \cos kb - \frac{\alpha^2 + k^2}{2\alpha k}\sin\alpha c \sin kb = \cos Kl \qquad [4.200]$$

și observăm că ea reprezintă, din nou, o ecuație implicită pentru energia E.

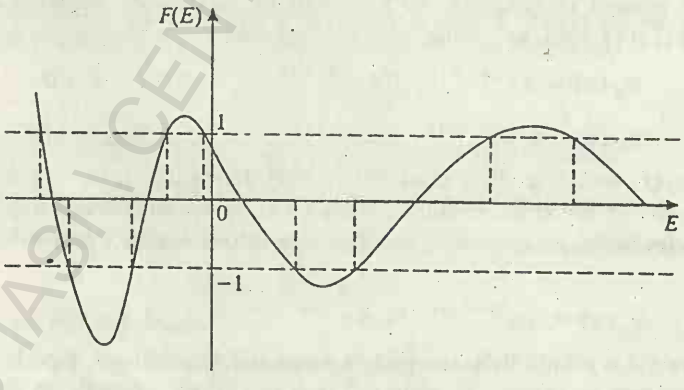


Fig. 4.20. Graficul $F(E)$, care reprezintă membrii din partea stângă a ecuațiilor [4.199] și [4.200], ca funcție de energia E. Liniile îngroșate indică valorile permise ale lui E, corespunzătoare benzilor de conducție; ele sunt separate prin benzi de energie interzisă.

Putem restrânge cele două ecuaţii [4.199] şi [4.200], scriind

$$F(E) = \cos Kl \qquad [4.201]$$

unde funcţia $F(E)$ reprezintă membrii din partea stângă a ecuaţilor [4.199] şi [4.200]. În scrierea ecuaţiei [4.201], am utilizat faptul că membrii stângi se racordează neted pentru $E = 0$, astfel încât este necesară numai o singură funcţie $F(E)$ pentru întreg domeniul de energii $E > -V_0$. Funcţia $F(E)$ este prezentată în fig. 4.20 pentru valori tipice ale lui b, l şi V_0. Caracteristica remarcabilă care decurge din acest grafic este aceea că ecuaţia [4.201] nu poate fi satisfăcută pentru anumite domenii ale valorilor lui E. Într-adevăr, deoarece K este real, avem $|\cos Kl| \leq 1$, astfel încât valorile lui E pentru care $|F(E)| > 1$ sunt inaccesibile. Drept urmare, valorile permise ale lui E aparţin unor benzi care satisfac condiţia $|F(E)| \leq 1$, indicate în fig. 4.20 prin linii îngroşate. Aceste benzi sunt cunoscute sub numele de *benzi de conducţie* ale reţelei; ele sunt separate prin *benzi de energie interzisă*.

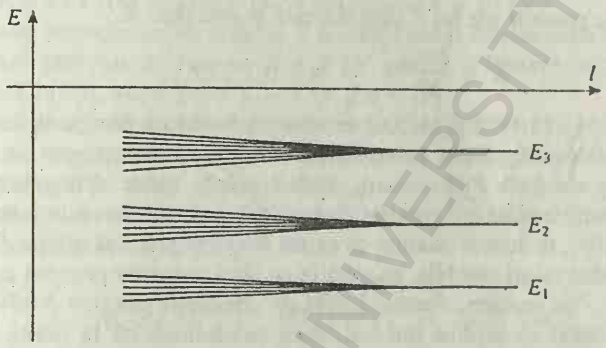


Fig. 4.21. Când distanţa dintre gropi se măreşte, benzile energetice pentru $-V_0 < E < 0$ se micşorează, iar la limita $l \to \infty$ acestea se reduc la nişte nivele energetice discrete ale unei gropi de potenţial.

Se poate demonstra (problema 4.20) că dacă perioada l se măreşte fără modificarea lui c sau V_0 (adică dacă distanţa dintre gropi se măreşte), benzile energetice pentru $-V_0 < E < 0$ devin mai înguste, iar la limita $l \to \infty$ acestea se reduc la nişte nivele energetice discrete ale unei gropi izolate de potenţial. Această comportare, ilustrată în fig. 4.21, este uşor de înţeles. Într-adevăr, pe măsură ce l, distanţa dintre atomi, se măreşte, mişcarea unui electron într-unul din atomii cristalului va fi mai puţin afectată de prezenţa altor atomi, aşa încât fiecare atom se va comporta ca şi când ar fi izolat. În fig. 4.20 se observă, de asemenea, că benzile corespunzătoare celor mai joase nivele sunt cele mai înguste; aceasta se datorează faptului că electronii care sunt cel mai puternic legaţi de atomi par a fi mai puţin perturbaţi de prezenţa altor atomi. Să notăm faptul că electronii din benzile joase (cu energii $E < 0$) pot trece de la un atom la altul numai prin "tunelarea" barierelor de potenţial dintre gropi.

Până acum nu am discutat *condiţiile la limită* care trebuie satisfăcute de funcţia de undă $\psi(x)$ la capătul fiecărui lanţ liniar de atomi (adică, la "suprafaţa" cristalului unidimensional considerat). Evident, putem cere ca $\psi = 0$ la ambele capete ale lanţului, astfel încât electronii să nu poată părăsi cristalul. Din păcate, această condiţie, care conduce la soluţii de undă staţionare ale ecuaţiei Schrödinger, nu este uşor de satisfăcut. În particular, observăm că funcţiile de undă Bloch [4.191], care sunt unde în propagare, nu satisfac asemenea condiţii de frontieră, astfel încât ar fi necesară suprapunerea undelor

Bloch pentru construirea undelor staţionare cerute. Din acest motiv, vom renunţa la efectele de suprafaţă (mici) şi vom adopta *condiţiile periodice la limită*, care impun aceeaşi valoare a funcţiei de undă ψ la ambele capete ale lanţului. Aceasta înseamnă că un electron care părăseşte cristalul printr-un capăt, va reintra simultan prin capătul opus, cu impulsul său nemodificat.

Un mod echivalent de formulare a condiţiilor la limită ciclice este de a considera reţeaua unidimensională de forma unei *bucle închise* conţinând N atomi (unde $N \approx 10^{23}$ este de ordinul numărului lui Avogadro).

Pentru ca funcţia de undă să fie unic determinată, trebuie să avem

$$\psi(x + Nl) = \psi(x) \qquad [4.202]$$

iar din [4.190] se observă că această condiţie este echivalentă cu condiţia

$$e^{iNKl} = 1. \qquad [4.203]$$

Ca urmare, valorile posibile ale lui K sunt discrete şi sunt date de

$$K = \frac{2\pi n}{Nl}, \qquad n = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots \qquad [4.204]$$

Mai mult, din [4.191], [4.199] şi [4.200] se observă faptul că funcţia de undă $\psi(x)$, ca şi energia corespunzătoare E, rămân nemodificate dacă K se măreşte sau se micşorează cu un multiplu întreg de $2\pi/l$. Prin urmare, fără a pierde nimic din generalitate, putem presupune că K aparţine unui interval dat de lungime $2\pi/l$, de exemplu intervalul [4.189]. Din [4.189] şi [4.204], deducem imediat că există N valori permise ale lui K. În timp ce K ia câte una din aceste valori posibile, energia ia pe rând valoarea permisă corespunzătoare din fiecare bandă. Prin urmare, fiecare bandă de conducţie conţine N nivele energetice permise. Acest rezultat se explică imediat, dacă ne amintim că la limita $l \to \infty$ fiecare bandă se contractă într-un singur nivel N-degenerat, deoarece electronul poate fi legat de oricare dintre cei N atomi. Pentru valori finite ale lui l, această degenerare se ridică şi fiecare nivel atomic discret se transformă într-o bandă cu N nivele energetice.

PROBLEME

4.1. Arătaţi că funcţiile proprii ale impulsului

$$\psi_{k_x}(x) = L^{-1/2} \exp(ik_x x)$$

care satisfac condiţiile periodice de frontieră $k_x = 2\pi n/L$ ($n = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots$), se supun în limita $L \to \infty$, relaţiei

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*_{k_x}(x') \psi_{k_x}(x)\, dk_x = \delta(x - x').$$

(*Indicaţie.*: Transformaţi suma $\sum_{n=-\infty}^{+\infty}$ în integrala

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dn = (L / 2\pi) \int_{-\infty}^{+\infty} dk_x .$$

4.2. Considerăm funcţiile proprii ale impulsului

$$\psi_E(x) = c(E) \exp(ikx).$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Determinaţi $c(E)$, astfel încât $\psi_E(x)$ să fie "normată" pe scala energetică în conformitate cu

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_{E'}^{*}(x)\psi_E(x)\,dx = \delta(E - E'), \qquad E \neq 0.$$

(*Indicaţie.*: Utilizaţi ecuaţia [A.32] din Anexa A pentru a obţine relaţia

$$\delta\left(\sqrt{E} - \sqrt{E'}\right) = 2\sqrt{E}\,\delta\left(E - E'\right)$$

4.3. Considerăm o particulă incidentă din partea dreaptă a treptei de potenţial [4.41]. Demonstraţi că atât coeficientul de transmisie, cât şi cel de reflexie sunt acelaşi cu cei din situaţia în care particula este incidentă din partea stângă.

4.4. Considerăm un electron de energie E incident pe treapta de potenţial [4.41], unde $V_0 = 10$ eV. Calculaţi coeficientul de reflexie R şi coeficientul de transmisie T: (a) când $E = 5$ eV, (b) când $E = 15$ eV şi (c) când $E = 10$ eV.

4.5. Determinaţi coeficientul de reflexie R şi coeficientul de transmisie T:

a) ale unui electron de energie $E = 1$ eV pentru o barieră de potenţial dreptunghiulară [4.72], astfel încât $V_0 = 2$ eV şi $a = 1$ Å;

b) ale unui proton de aceeaşi energie, pentru aceeaşi barieră de potenţial.

4.6. Considerăm o particulă de masă m mişcându-se într-o groapă de potenţial infinită unidimensională de lăţime L şi a cărei origine O a fost aleasă în colţul din stânga al gropii. Arătaţi că valorile proprii ale energiei sunt date de [4.95], în timp ce funcţiile proprii corespunzătoare sunt

$$\psi_n(x) = \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right), \qquad n = 1, 2, 3, \ldots$$

şi comparaţi aceste funcţii proprii cu cele obţinute în text (v. [4.93] şi [4.94]).

4.7. O particulă de masă m se mişcă într-o singură dimensiune, într-o groapă de potenţial infinită [4.86]. Presupunem că la momentul $t = 0$ funcţia sa de undă este

$$\Psi(x, t = 0) = A(a^2 - x^2)$$

unde, A este o constantă de normare.

a) Găsiţi probabilitatea P_n de obţinere a valorii energiei E_n pentru o particulă, unde E_n este una din valorile proprii ale energiei.

b) Determinaţi valoarea medie $\langle E \rangle$ a energiei.

4.8. Rezolvaţi numeric ecuaţiile [4.112] pentru a obţine nivelele energetice şi funcţiile proprii normate corespunzătoare ale unei gropi unidimensionale [4.105], pentru care $\gamma = (2mV_0a^2/\hbar^2)^{1/2} = 5$.

4.9. Deduceţi rezultatele [4.118] pentru coeficienţii de reflexie şi de transmisie, corespunzători cazului unei gropi dreptunghiulare unidimensionale.

4.10. Considerăm o particulă de masă m mişcându-se într-o singură dimensiune, într-o groapă de potenţial

$$V(x) = \begin{cases} 0, & 0 \leq |x| < a \\ V_0, & a < |x| < b \\ \infty, & |x| > b \end{cases}$$

unde V_0, a şi b sunt mărimi pozitive şi $b > a$. Energia E a unei particule este astfel încât $0 < E < V_0$.

a) Funcţiile proprii ale ecuaţiei Schrödinger [4.3] pentru acest potenţial pot fi presupuse ca fiind pare sau impare. De ce?

b) Determinaţi funcţiile proprii normate pare $\psi^{+}_{n}(x)$ şi scrieţi o expresie care să permită obţinerea valorilor proprii ale energiei, E^{+}_{n}.

c) Repetaţi calculul din b) pentru funcţiile proprii normate impare $\psi^{-}_{n}(x)$ şi nivelele energetice corespunzătoare E^{-}_{n}.

d) Arătaţi că atunci când $a = b$, se regăsesc funcţiile proprii şi valorile proprii ale energiei unei particule dintr-o groapă dreptunghiulară infinită [4.86].

4.11. Să considerăm mişcarea unidimensională a unei particule de masă m într-o groapă de potenţial

$$V(x) = \begin{cases} V_0, & 0 \le |x| < b \\ 0, & b < |x| < c \\ \infty, & |x| > c \end{cases}$$

unde V_0, b şi c sunt mărimi pozitive, iar $b < c$. Energia E a particulei este astfel încât $0 < E < V_0$.

a) Fie $\psi^{+}_{n}(x)$ şi $\psi^{-}_{n}(x)$ notaţiile pentru funcţiile proprii pare şi, respectiv, impare ale ecuaţiei Schrödinger [4.3] pentru acest potenţial, iar E^{+}_{n} şi E^{-}_{n} valorile proprii corespunzătoare ale energiei. Determinaţi funcţiile $\psi^{+}_{n}(x)$ şi $\psi^{-}_{n}(x)$ şi scrieţi condiţiile de cuantificare ale energiei, care dau valorile E^{+}_{n} şi E^{-}_{n}.

b) Arătaţi că pentru fiecare dublet (E^{+}_{n}, E^{-}_{n}), nivelul energetic cel mai jos este E^{+}_{n}.

c) Demonstraţi că atunci când $V_0 \to \infty$ (astfel încât cele două gropi să fie separate printr-o barieră infinită, fiecare dublet (E^{+}_{n}, E^{-}_{n}) se uneşte într-un singur nivel energetic E_n (dublu degenerat), valorile energiei $E_n = (\hbar^2/2m)(\pi^2 n^2/L^2)$, $n = 1,2,3,...$ fiind cele din cazul gropii de potenţial infinite (v. [4.95]) cu $L = c - b$.

4.12. Folosind relaţia de incertitudine [2.70], obţineţi o estimare a energiei de zero a unui oscilator liniar armonic.

4.13. Demonstraţi ecuaţiile [4.149] şi [4.150], folosind funcţia generatoare [4.148] a polinoamelor Hermite.

4.14. Utilizând ambele expresii ale funcţiei generatoare [4.148], demonstraţi echivalenţa celor două definiţii [4.146] şi [4.148] ale polinoamelor Hermite.

4.15. Obţineţi rezultatul [4.166] pentru x_{nm}, folosind relaţia de recurenţă [4.149] a polinoamelor Hermite, relaţia de ortonormare [4.162] şi rezultatul [4.159].

4.16. Demonstraţi ecuaţiile [4.172] şi [4.175].

4.17. Arătaţi că $f(\xi) = \xi \exp(\xi^2/2)$ este o funcţie proprie a ecuaţiei unui oscilator liniar armonic, [4.127], corespunzător valorii proprii $\lambda = -3$. Este această funcţie proprie fizic acceptabilă? Explicaţi.

4.18. Considerăm mişcarea unei particule de masă m într-un potenţial unidimensional $V(x) = \lambda\delta(x)$, unde $\delta(x)$ este funcţia delta a lui Dirac.

a) Presupunând că $\lambda > 0$, obţineţi coeficientul de reflexie R şi cel de transmisie, T.

(*Indicaţie*: Pentru un potenţial de forma $V(x) = \lambda\delta(x)$, integrarea ecuaţiei Schrödinger cu valori proprii [4.3] între $-\varepsilon$ şi $+\varepsilon$, conduce la

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\left.\frac{d\psi}{dx}\right|_{x=+\varepsilon} - \left.\frac{d\psi}{dx}\right|_{x=-\varepsilon} = \frac{2m}{\hbar^2}\lambda\int_{-\varepsilon}^{+\varepsilon} \delta(x)\,\psi(x)\,dx =$$

$$= \frac{2m}{\hbar^2}\lambda\,\psi(x=0).$$

b) Să considerăm acum cazul pentru care $\lambda < 0$. Arătaţi că există doar o singură stare legată şi găsiţi energia acesteia ca funcţie de $|\lambda|$. Utilizând [4.112], verificaţi faptul că rezultatul obţinut este în concordanţă cu cel obţinut pentru groapa dreptunghiulară în limita $V_0 \to \infty$, $a \to 0$, astfel încât $2aV_0$ este menţinut fix şi egal cu $|\lambda|$.

4.19. Considerăm mişcarea unei particule de masă m într-un potenţial periodic unidimensional

$$V(x) = \frac{V_0}{l}\sum_{n=-\infty}^{+\infty}\delta(x - nl)$$

unde δ este funcţia delta a lui Dirac, iar l este perioada. Demonstraţi că pentru un asemenea potenţial, ecuaţia [4.201] se scrie

$$\cos kl + \frac{mV_0}{\hbar^2}\frac{\sin kl}{kl} = \cos Kl$$

unde $k = (2mE/\hbar^2)^{1/2}$ şi arătaţi că marginile benzii apar pentru $Kl = n\pi$, $n = 0, \pm1, \pm2,...$

4.20. Demonstraţi că în modelul Kronig-Penney, dacă distanţa l se măreşte fără modificarea lui c sau V_0, atunci pentru $-V_0 < E < 0$, benzile energetice devin mai înguste şi, în limita $l \to \infty$, se reduc la nivelele energetice discrete ale unei gropi de potenţial izolate.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

5 FORMALISMUL MECANICII CUANTICE

Ideile de bază ale mecanicii cuantice au fost introduse în capitolele 2 şi 3 folosind o formulare a teoriei cunoscută sub numele de *mecanică ondulatorie*. În Cap. 4 aceste idei au fost aplicate unor probleme simple, unidimensionale. În acest capitol vom prezenta principiile mecanicii cuantice într-o formă mai generală, ca un set de postulate justificate prin verificarea experimentală a consecinţelor lor. În particular, vom vedea că există şi alte moduri de formulare a mecanicii cuantice, echivalente cu mecanica ondulatorie. De asemenea, în acest capitol, vom dezvolta aparatul matematic necesar avansării în plan teoretic.

5.1. STAREA UNUI SISTEM

În fizica clasică, starea dinamică a unui sistem este determinată în fiecare moment prin cunoaşterea mărimilor fizice - variabilele dinamice - adică a vectorilor de poziţie şi a impulsurilor particulelor care constituie sistemul. Se postulează că toate variabilele dinamice asociate cu sistemul pot fi măsurate în principiu, simultan, cu o precizie infinită.

Situaţia este foarte diferită în fizica cuantică, datorită rolului esenţial pe care îl are procesul de *măsurare*. Într-adevăr, când o variabilă dinamică este măsurată, starea dinamică a sistemului este, în general, modificată într-un mod imprevizibil şi, aşa cum am văzut în Cap.2, în acord cu relaţiile de nedeterminare ale lui Heisenberg, aceasta stabileşte o limită preciziei în măsurarea simultană a variabilelor dinamice "complementare". De aceea, trebuie abandonată ipoteza clasică că toate variabilele dinamice ale unui sistem au valori bine determinate în fiecare moment. În schimb, mecanica cuantică prezice numărul n de cazuri în care se va obţine un rezultat particular, atunci când un număr mare N de sisteme fizice identice independente şi identic preparate (denumit *ansamblu statistic* sau, pe scurt, ansamblu) este supus unui proces de măsurare. Cu alte cuvinte, mecanica cuantică prezice *frecvenţa statistică* n/N sau *probabilitatea* unui eveniment. Pentru a face aceste predicţii sunt necesare un număr de postulate pe care le vom formula în continuare.

Postulatul 1. Unui ansamblu de sisteme fizice i se poate asocia, în anumite cazuri, o *funcţie de undă* sau *funcţie de stare*, care conţine toată informaţia ce poate fi cunoscută despre ansamblu. Această funcţie este în general, complexă; ea poate fi multiplicată cu un număr complex arbitrar fără a-i schimba semnificaţia fizică.

Să facem următoarele două observaţii asupra primului postulat:

1. Cuvintele "în anumite cazuri" înseamnă că anumite ansambluri nu pot fi descrise de către o singură funcţie de stare (determinată până la o constantă multiplicativă complexă). Asemenea ansambluri nu vor fi considerate aici; ele vor fi discutate în Cap.14.
2. Deşi, în principiu, ar trebui folosite întotdeauna ansambluri, este o practică obişnuită să se vorbească despre funcţia de undă asociată unui anumit sistem, ceea ce vom face adesea din comoditate. Totuşi, aşa cum se afirma în secţiunea 2.2, întotdeauna ar trebui înţeles că aceasta este o prescurtare pentru funcţia de undă asociată unui ansamblu.

Să considerăm întâi un sistem fizic format dintr-o singură particulă într-un potenţial $V(\mathbf{r},t)$ dat. Presupunem că particula nu are o structură, adică nu are grade de libertate interne cum ar fi spinul [1]. Exprimată în reprezentarea poziţiei, funcţia de undă asociată unui ansamblu de asemenea sisteme este o funcţie de undă $\Psi(\mathbf{r}, t)$ depinzând de vectorul de poziţie al particulei $\mathbf{r}$ şi de timpul t. Aşa cum s-a văzut în secţiunea 2.2 o funcţie de undă $\Psi(\mathbf{r}, t)$ este *de pătrat integrabil*, dacă integrala sa de normare

$$I = \int |\Psi(\mathbf{r},t)|^2 \, d\mathbf{r} \qquad [5.1]$$

este finită, integrarea fiind efectuată asupra întregului spaţiu.

Deoarece, în acord cu postulatul 1, două funcţii de undă Ψ şi $c\Psi$, diferind printr-o constantă complexă multiplicativă arbitrară c reprezintă aceeaşi stare, este convenabil ca atunci când se lucrează cu funcţii de pătrat integrabile, să alegem această constantă astfel încât funcţia de undă să fie normată la unitate

$$I = \int |\Psi(\mathbf{r},t)|^2 \, d\mathbf{r} = 1 . \qquad [5.2]$$

Mărimea

$$P(\mathbf{r},t) = |\Psi(\mathbf{r},t)|^2 \qquad [5.3]$$

poate fi atunci interpretată ca densitatea de probabilitate de localizare, aşa cum s-a explicat în secţiunea 2.2. Observăm că funcţiile de undă Ψ şi $\exp(i\alpha)\Psi$ care diferă prin factorul de fază $\exp(i\alpha)$ - unde α este un număr real - nu numai că descriu aceeaşi stare, dar au şi aceeaşi normare. Reamintim, de asemenea, că anumite funcţii de undă, cum ar fi undele plane, nu sunt de pătrat integrabile, caz în care alte proceduri de "normare" pot fi utilizate, de exemplu incluzând sistemul într-o cutie mare, sau utilizând "normarea" cu ajutorul funcţiei delta a lui Dirac.

Generalizarea acestor consideraţii la cazul unui sistem fizic format din N particule fără structură este imediată. Funcţia de stare asociată unui ansamblu de asemenea sisteme, exprimată în reprezentarea poziţiei, este o funcţie de undă $\Psi(\mathbf{r}_1,\ldots\mathbf{r}_N, t)$, care depinde de vectorii de poziţie $\mathbf{r}_1 \ldots \mathbf{r}_N$ ai particulelor şi de timpul t. Această funcţie este de pătrat integrabil dacă integrala de normare

$$I = \int |\Psi(\mathbf{r}_1,\ldots,\mathbf{r}_N,t)|^2 \, d\mathbf{r}_1 \ldots d\mathbf{r}_N \qquad [5.4]$$

este finită. Din nou, deoarece Ψ şi $c\Psi$ (unde c este o constantă multiplicativă complexă) descriu aceeaşi stare, putem alege c astfel încât funcţia de undă să fie normată la unitate

$$\int |\Psi(\mathbf{r}_1,\ldots,\mathbf{r}_N,t)|^2 \, d\mathbf{r}_1 \ldots d\mathbf{r}_N = 1 \qquad [5.5]$$

[1] Cazul particulelor cu spin va fi discutat în Cap.6

caz în care un factor constant de fază de forma $\exp(i\alpha)$ este nedeterminat. Când funcţia de undă este normată la unitate, mărimea

$$P(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_N, t) = \left|\Psi(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_N, t)\right|^2 \qquad [5.6]$$

poate fi interpretată ca densitatea de probabilitate de localizare, în sensul că $P(\mathbf{r}_1 \ldots \mathbf{r}_N, t)\, d\mathbf{r}_1 \ldots d\mathbf{r}_N$ este probabilitatea de a găsi la momentul t particula 1 în elementul de volum $d\mathbf{r}_1$ în jurul lui $\mathbf{r}_1$ particula 2 în elementul de volum $d\mathbf{r}_2$ şi aşa mai departe. Remarcăm că:

$$P_1(\mathbf{r}_1, t) \equiv \int P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \ldots, \mathbf{r}_N, t)\, d\mathbf{r}_2 \ldots d\mathbf{r}_N \qquad [5.7]$$

este densitatea de probabilitate de localizare a particulei 1 la poziţia $\mathbf{r}_1$ şi la momentul t, independent de poziţiile celorlalte particule. În mod identic se pot defini densităţile de probabilitate de localizare şi pentru celelalte particule.

Postulatul 2. Principiul superpoziţiei

În acord cu *principiul superpoziţiei*, principiu care a fost deja discutat în capitolele 2 şi 3, stările dinamice ale unui sistem cuantic pot fi compuse liniar. Astfel, dacă funcţia de stare ψ_1 este asociată unei stări posibile a ansamblului statistic al sistemelor fizice şi funcţia ψ_2 unei alte stări a acestui ansamblu, atunci combinaţia liniară

$$\Psi = c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2 \qquad [5.8]$$

unde c_1 şi c_2 sunt constante complexe, este de asemenea o funcţie de stare asociată unei stări posibile a ansamblului. Aşa cum s-a subliniat deja în secţiunea 2.2, faza relativă a lui ψ_1 şi ψ_2 în [5.8] este importantă, deoarece afectează mărimea fizică $|\psi|^2$ (v. [2.10]).

Funcţiile de undă în reprezentarea impulsurilor

În loc să folosim funcţia de undă din reprezentarea poziţiei $\psi(\mathbf{r}, t)$ pentru a descrie starea unui ansamblu de sisteme uniparticulă, putem la fel de bine să folosim funcţia de undă corespunzătoare din reprezentarea impulsurilor $\Phi(\mathbf{p}, t)$, care este transformata Fourier a funcţiei $\psi(\mathbf{r}, t)$ (v. [2.61]). Am văzut în secţiunea 2.4 că, dacă funcţia de undă în spaţiul configuraţiilor $\psi(\mathbf{r}, t)$ este normată la unitate, funcţia de undă corespunzătoare din spaţiul impulsurilor $\Phi(\mathbf{p}, t)$ va fi de asemenea normată

$$\int \left|\Phi(\mathbf{p}, t)\right|^2 d\mathbf{p} = 1 \qquad [5.9]$$

astfel încât mărimea

$$\Pi(\mathbf{p}, t) = \left|\Phi(\mathbf{p}, t)\right|^2 \qquad [5.10]$$

poate fi interpretată ca densitatea de probabilitate din reprezentarea impulsurilor de a găsi impulsul particulei în volumul $d\mathbf{p}$ din jurul lui $\mathbf{p}$. În mod asemănător, funcţia de undă asociată unui ansamblu de sistem fizice de N particule poate fi "reprezentată" de o funcţie de undă în reprezentarea impulsurilor $\Phi(\mathbf{p}_1, \ldots, \mathbf{p}_N, t)$ care este transformata Fourier a funcţiei de undă în reprezentarea poziţiei $\psi(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_N, t)$

$$\Phi(\mathbf{p}_1,\ldots,\mathbf{p}_N,t) = (2\pi\hbar)^{-3N/2}\int \exp\left[-\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p}_1\cdot\mathbf{r}_1+\ldots+\mathbf{p}_N\cdot\mathbf{r}_N)\right] \Psi(\mathbf{r}_1,\ldots,\mathbf{r}_N,t)\,d\mathbf{r}_1\ldots d\mathbf{r}_N \quad [5.11]$$

Dacă $\Psi(\mathbf{r}_1,\ldots,\mathbf{r}_N,t)$ este normată la unitate conform [5.5], atunci, printr-o generalizare directă a teoriei lui Parseval discutată în anexa A, avem, în reprezentarea impulsurilor

$$\int\left|\Phi(\mathbf{p}_1,\ldots,\mathbf{p}_N,t)\right|^2 d\mathbf{p}_1\ldots d\mathbf{p}_N = 1 \quad [5.12]$$

astfel încât

$$\Pi(\mathbf{p}_1,\ldots,\mathbf{p}_N,t) = \left|\Psi(\mathbf{p}_1,\ldots,\mathbf{p}_N,t)\right|^2 \quad [5.13]$$

este densitatea de probabilitate în reprezentarea impulsului de a găsi impulsul particulei 1 în elementul de volum $d\mathbf{p}_1$ din jurul lui $\mathbf{p}_1$, momentul particulei 2 în elementul de volum $d\mathbf{p}_2$ din jurul lui $\mathbf{p}_2$, şi aşa mai departe.

Faptul că atât funcţia de undă în reprezentarea poziţiei Ψ, cât şi funcţia de undă în reprezentarea impulsurilor Φ "reprezintă" aceeaşi stare, sugerată de faptul că se poate introduce o mărime mai abstractă, Ψ şi Φ fiind două reprezentări explicite ale acesteia. Ne vom reîntoarce la acest punct în secţiunea 5.6.

Notaţia lui Dirac

Vom introduce o notaţie foarte convenabilă datorată lui Dirac. Produsul scalar a două funcţii de pătrat integrabil $\psi_1(\mathbf{r})$ şi $\psi_2(\mathbf{r})$ este notat prin simbolul $\langle\psi_1|\psi_2\rangle$, şi anume

$$\langle\Psi_1|\Psi_2\rangle \equiv \int \Psi_1^*(\mathbf{r})\Psi_2(\mathbf{r})\,d\mathbf{r} \quad [15.14a]$$

Generalizarea la funcţiile $\psi_1(\mathbf{r}_1,\ldots,\mathbf{r}_N)$ şi $\psi_2(\mathbf{r}_1\ldots,\mathbf{r}_N)$ este directă. Astfel

$$\langle\Psi_1|\Psi_2\rangle \equiv \int \Psi_1^*(\mathbf{r}_1,\ldots,\mathbf{r}_N)\Psi_2(\mathbf{r}_1,\ldots,\mathbf{r}_N)\,d\mathbf{r}_1\ldots d\mathbf{r}_N \quad [15.14b]$$

Simbolul $|\psi_2\rangle$ este denumit *ket* în timp ce $\langle\psi_1|$ este denumit *bra*. Din definiţia [5.14] avem

$$\langle\Psi_1|\Psi_2\rangle = \langle\Psi_2|\Psi_1\rangle^* \quad [5.15a]$$

Mai mult, dacă c este un număr complex şi ψ_3 o a treia funcţie, avem şi relaţiile

$$\langle\Psi_1|c\Psi_2\rangle = c\langle\Psi_1|\Psi_2\rangle, \quad [5.15b]$$

$$\langle c\Psi_1|\Psi_2\rangle = c^*\langle\Psi_1|\Psi_2\rangle, \quad [5.15c]$$

$$\langle\Psi_3|\Psi_1+\Psi_2\rangle = \langle\Psi_3|\Psi_1\rangle + \langle\Psi_3|\Psi_2\rangle. \quad [5.15d]$$

Două funcţii ψ_1 şi ψ_2 sunt denumite ortogonale dacă produsul lor scalar se anulează

$$\langle\Psi_1|\Psi_2\rangle = 0 \quad [5.16]$$

Utilizând notaţia *braket* a lui Dirac, condiţia de normare [5.5] poate fi scrisă restrâns ca :

$$\langle\Psi|\Psi\rangle = 1. \quad [5.17]$$

Remarcăm că această notaţie poate fi utilizată la fel de bine în reprezentarea impulsurilor. De exemplu, condiţia de normare (5.12) poate fi scrisă sub forma $\langle\Phi|\Phi\rangle = 1$.

BCU IAŞI \ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

5.2. VARIABILE DINAMICE ŞI OPERATORI

Am văzut în capitolele 2 şi 3 că fiecărei variabile îi este asociat un operator acţionând asupra funcţiei de undă. Conform acestei idei, următorul postulat poate fi formulat astfel:

Postulatul 3. Fiecărei variabile dinamice îi este asociat un operator liniar.

Reamintim că un operator A este liniar dacă are proprietatea (v. [3.62])

$$A(c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2) = c_1(A\Psi_1) + c_2(A\Psi_2) \qquad [5.18]$$

unde ψ_1 şi ψ_2 sunt funcţii, iar c_1 şi c_2 sunt constante complexe. Regulile de asociere a unui operator liniar cu o variabilă dinamică au fost discutate în secţiunile 3.3 şi 3.9 pentru cazul sistemelor de câte o particulă. Generalizarea acestor reguli la sisteme de N particule este următoarea. Dacă starea dinamică a sistemului este descrisă de o funcţie de undă $\Psi(\mathbf{r}_1,...,\mathbf{r}_N, t)$ în reprezentarea poziţiei, variabilei dinamice $\mathscr{A} = A(\mathbf{r}_1,...,\mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1,...,\mathbf{p}_N, t)$ i se asociază operatorul

$$A(\mathbf{r}_1,\ldots,\mathbf{r}_N,-i\hbar\nabla_1,\ldots,-i\hbar\nabla_N,t) \qquad [5.19]$$

obţinut prin *substituţia* $\mathbf{p}_i \to -i\hbar\nabla_i$ $(i = 1, 2,..., N)$ ori de câte ori apare impulsul $\mathbf{p}_i$. Pe de altă parte, dacă starea dinamică a sistemului este descrisă de o funcţie de undă $\Phi(\mathbf{p}_1,...,\mathbf{p}_N, t)$ în reprezentarea impulsului, variabilei dinamice $\mathscr{A} = A(\mathbf{r}_1,...,\mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1,...,\mathbf{p}_N, t)$ i se asociază operatorul liniar

$$A(i\hbar\nabla_{\mathbf{p}_1},\ldots,i\hbar\nabla_{\mathbf{p}_N},\mathbf{p}_1,\ldots,\mathbf{p}_N,t) \qquad [5.20]$$

obţinut prin *substituţia* $\mathbf{r}_i \to i\hbar\nabla_{\mathbf{p}_i}$ $(i=1,2,...,N)$ ori de câte ori apare vectorul de poziţie $\mathbf{r}_i$.

Merită de subliniat că aceste reguli de substituţie se aplică variabilelor dinamice exprimate în coordonate carteziene. Vom vedea în Cap.6 că mecanica cuantică utilizează operatori, cum este spinul, care nu au nici un analog clasic şi care nu pot fi obţinuţi prin reguli de substituţie.

Valori şi funcţii proprii

Am văzut în secţiunea 3.5 că o funcţie ψ_n este denumită *funcţie proprie* a operatorului A dacă rezultatul aplicării lui A asupra lui ψ_n este multiplicarea lui ψ_n cu un număr a_n denumit valoare proprie

$$A\psi_n = a_n\psi_n. \qquad [5.21]$$

Postulatul 4. Singurul rezultat al unei măsurători precise a variabilei dinamice $\mathscr{A}$ este una din valorile proprii a_n a operatorului liniar A asociat cu $\mathscr{A}$.

Totalitatea valorilor proprii ale unui operator A este numită *spectrul lui A*. Deoarece rezultatele măsurătorilor sunt numere reale, rezultă că spectrul oricărui operator reprezentând o variabilă dinamică trebuie să fie real. In unele cazuri, spectrul unui operator constă numai din valori discrete, în altele constă dintr-un domeniu continuu de valori proprii sau un amestec din cele două feluri.

Operatori hermitici

Vom discuta acum consecinţele cerinţei conform căreia clasa permisă de operatori liniari care reprezintă variabile dinamice trebuie să aibă valori proprii reale. Asemenea operatori se numesc *operatori hermitici* şi sunt definiţi prin condiţia

$$\langle X|(A\Psi)\rangle = \langle (AX)|\Psi\rangle \qquad [5.22]$$

unde Ψ şi X sunt funcţii de pătrat integrabile. Observăm că dacă $\Psi = X$,

$$\langle \Psi|(A\Psi)\rangle = \langle (A\Psi)|\Psi\rangle \qquad [5.23]$$

care pentru un sistem uniparticulă este identică cu [3.69]. Deşi ar părea că [5.22] este o definiţie a hermiticităţii mai generală decât [5.23], cele două definiţii sunt de fapt echivalente (v. problema 5.2). Elementul de matrice $\langle X|(A\Psi)\rangle$ se scrie de obicei în notaţia Dirac sub forma:

$$\langle X|(A\Psi)\rangle \equiv \langle X|A|\Psi\rangle \qquad [5.24]$$

şi, din [5.23], se observă că dacă A este hermitic, elementul de matrice $\langle X|A|\Psi\rangle$ este real.

Dacă ψ_n este o funcţie proprie a operatorului A corespunzătoare valorii proprii a_n, atunci din [5.21] se obţine

$$\langle \psi_n|A|\psi_n\rangle = a_n\langle \psi_n|\psi_n\rangle \qquad [5.25]$$

În plus, deoarece,

$$(A\psi_n)^* = a_n^*\psi_n^* \qquad [5.26]$$

avem, de asemenea,

$$\langle (A\psi_n)|\psi_n\rangle = a_n^*\langle \psi_n|\psi_n\rangle. \qquad [5.27]$$

Dacă A este hermitic, termenii din membrul stâng al egalităţilor [5.25] şi [5.27] sunt egali, deci $a_n = a_n^*$. Deci, o condiţie suficientă (dar nu şi necesară) pentru ca un operator să aibă valori proprii reale este ca el să fie hermitic. În continuare operatorul liniar A asociat variabilei dinamice $\mathcal{A}$ va fi considerat hermitic. Dacă operatorul A obţinut prin regulile de substituţie [5.19] şi [5.20] nu este hermitic, trebuie folosit procedeul de hermitizare discutat în secţiunea [3.3].

Dacă funcţia de undă a sistemului este una din funcţiile proprii ψ_n ale operatorului A, corespunzătoare valorii proprii a_n, atunci măsurarea variabilei dinamice $\mathcal{A}$ va avea ca rezultat exact a_n. In acest caz, vom spune că sistemul se află în starea proprie a operatorului A caracterizată de valoara proprie a_n. Pe de altă parte, dacă funcţia de undă nu este o funcţie proprie a lui A, atunci la măsurarea lui $\mathcal{A}$ pot fi obţinute oricare din rezultatele a_1, a_2... Este imposibil să se prezică ce rezultat se va obţine la o măsurare. Totuşi, aşa cum se va vedea în continuare, se poate calcula *probabilitatea* de a obţine un anumit rezultat a_n.

Postulatul 5. Dacă se efectuează o serie de măsurări ale variabilei dinamice $\mathcal{A}$ [2] pe un ansamblu de sisteme descrise de funcţia de undă Ψ, valoarea *medie* a acestei variabile dinamice este

$$\langle A\rangle = \frac{\langle \Psi|A|\Psi\rangle}{\langle \Psi|\Psi\rangle}. \qquad [5.28]$$

[2] Din acest moment, exceptând cazul în care este posibilă o confuzie, se va utiliza simbolul A pentru a nota atât variabila dinamică, cât şi operatorul corespunzător.

Deoarece A este un operator hermitic, rezultă că $\langle A \rangle$ este real. Dacă funcţia de undă Ψ este normată la unitate, avem $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$ şi

$$A = \langle \Psi | A | \Psi \rangle. \qquad [5.29]$$

Este important de subliniat că $\langle A \rangle$ nu reprezintă media distribuţiei statistice clasice a variabilei dinamice A pe sistemele care sunt măsurate. Fiecare sistem este identic şi este în *aceeaşi* stare descrisă de funcţia de undă Ψ. Valoarea lui A obţinută într-un experiment pe un singur sistem este inerent imprevizibilă (exceptând cazul când Ψ este o funcţie proprie a lui A). Deoarece Ψ conţine informaţia posibilă maximă despre sistem, nu există nici o posibilitate de a preciza mai mult starea într-un mod care să permită ca valoarea lui A să fie prezisă. Unele măsurări nu sunt repetabile imediat, de exemplu dacă energia unei particule este măsurată observând lungimea traiectoriei, ea este făcută în timpul încetinirii într-o placă fotografică. Dimpotrivă, măsurările componentei momentului magnetic al unui atom într-o anumită direcţie, într-un experiment Stern-Gerlach (v.Cap.1) pot fi repetate imediat trecând fasciculul printr-un al doilea aparat. Deoarece rezultatul celei de a doua măsurări poate fi prezis cu certitudine, deducem că după prima măsurare starea sistemului este descrisă de funcţia proprie Ψ_n a lui A aparţinând valorii proprii a_n. Deci, în acest caz, procesul de măsurare are un efect de "filtrare", astfel încât pentru orice stare a sistemului înaintea măsurării, el se va găsi într-o stare proprie a mărimii măsurate imediat după aceea.

Operator adjunct

Este util să se introducă un operator $A^\dagger$, denumit operator *adjunct* sau *conjugat hermitic* al operatorului A prin relaţia

$$\langle X | A^\dagger | \Psi \rangle = \langle (AX) | \Psi \rangle = \langle \Psi | A | X \rangle^* \qquad [5.30]$$

unde Ψ şi X sunt orice pereche de funcţii de pătrat integrabil. Dacă

$$A = A^\dagger \qquad [5.31]$$

operatorul A este denumit *autoadjunct*, iar din [5.22] vedem că un operator autoadjunct este hermitic. Adjunctul unui operator este generalizarea operatorială a conjugării complexe a unui număr complex şi un operator autoadjunct este generalizarea operatorială a unui număr real. Este important să se observe că, în general, operatorul $A^\dagger$ nu este egal cu operatorul A^* (obţinut prin înlocuirea fiecărui i ce apare în A prin –i). De exemplu, operatorul în reprezentarea poziţiei $p_x = -i\hbar\partial / \partial x$ este hermitic, astfel încât $p_x^\dagger = p_x$, în timp ce $p_x^* = i\hbar\partial / \partial x = -p_x$. Deci $p_x^\dagger \neq p_x^*$.

Operatorul adjunct are următoarele două proprietăţi importante (v. problema 5.4)

$$(cA)^\dagger = c^* A^\dagger \qquad [5.32]$$

unde c este un număr complex şi

$$(AB)^\dagger = B^\dagger A^\dagger. \qquad [5.33]$$

Funcţii de operatori

Dacă o funcţie $f(z)$ poate fi dezvoltată într-o serie de puteri

$$f(z) = \sum_{i=0}^{\infty} c_i z^i \qquad [5.34]$$

atunci funcţia operator $f(A)$ poate fi definită ca

$$f(A) = \sum_{i=0}^{\infty} c_i A^i. \qquad [5.35]$$

In mod corespunzător, dacă ψ_n este una din funcţiile proprii ale lui A, corespunzătoare valorii proprii a_n, $A^i\psi_n = (a_n)^i\psi_n$ şi astfel

$$f(A)\psi_n = f(a_n)\psi_n. \qquad [5.36]$$

Operatorul adjunct al lui $f(A)$ poate fi obţinut după cum urmează. Utilizând [5.32], [5.33] şi [5.35], se obţine

$$[f(A)]^\dagger = \sum_{i=0}^{\infty} c_i^* (A^i)^\dagger = \sum_{i=0}^{\infty} c_i^* (A^\dagger)^i = f^*(A^\dagger). \qquad [5.37]$$

In particular, dacă A este un operator autoadjunct, avem

$$[f(A)]^\dagger = f^*(A). \qquad [5.38]$$

Operatorul invers şi operatori unitari

Operatorul unitate I este operatorul care lasă orice funcţie Ψ neschimbată

$$I\Psi = \Psi. \qquad [5.39]$$

Dacă, dat fiind un operator A, există un alt operator B, astfel încât

$$BA = AB = I \qquad [5.40]$$

atunci B se numeşte *inversul* lui A şi se notează

$$B = A^{-1}. \qquad [5.41]$$

Un operator liniar U este *unitar* dacă

$$U^{-1} = U^\dagger \qquad [5.42a]$$

sau

$$UU^\dagger = U^\dagger U = I. \qquad [5.42b]$$

Un astfel de operator poate fi scris sub forma

$$U = e^{iA} \qquad [5.43]$$

unde A este un operator hermitic. Intr-adevăr, utilizând [5.38] se obţine

$$U^\dagger = (e^{iA})^\dagger = e^{-iA} \qquad [5.44]$$

din care derivă [5.42b].

Operatori de proiecţie

Un operator Λ este *idempotent*, dacă

$$\Lambda^2 = \Lambda. \qquad [5.45]$$

Dacă, în plus, Λ este şi hermitic, el se numeşte *operator de proiecţie*.

Orice funcţie Ψ poate fi exprimată ca o sumă de două funcţii ortogonale Φ şi X cu ajutorul unui operator de proiecţie. Aceasta poate fi demonstrată astfel. Vom scrie

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\Psi = \Phi + X. \qquad [5.46]$$

unde $\Phi = \Lambda\Psi$ şi $X = (I - \Lambda)\Psi$. Acum

$$\begin{aligned} \langle \Phi | X \rangle &= \langle \Lambda\Psi | (I - \Lambda)\Psi \rangle = \\ &= \langle \Psi | (\Lambda - \Lambda^2)\Psi \rangle = \\ &= 0 \end{aligned} \qquad [5.47]$$

unde în linia a doua s-a utilizat faptul că Λ este hermitic, iar în linia a treia s-a utilizat [5.45]. Se observă că $I - \Lambda$ este, de asemenea, un operator de proiecţie, pentru că el este hermitic, şi

$$(I - \Lambda)^2 = I - 2\Lambda + \Lambda^2 = I - \Lambda. \qquad [5.48]$$

5.3 DEZVOLTĂRI DUPĂ FUNCŢIILE PROPRII

Vom studia acum mai în detaliu proprietăţile soluţiilor ecuaţiilor cu valori proprii ca [5.21], generalizând discuţia din secţiunea 3.7. Vom presupune că în [5.21] operatorul A este liniar şi hermitic reprezentând o variabilă dinamică, astfel încât valorile proprii a_n sunt reale. Vom considera întâi cazul în care toate funcţiile proprii ψ_n sunt de pătrat integrabile şi deci pot fi normate la unitate

$$\langle \psi_n | \psi_n \rangle = 1. \qquad [5.49]$$

Ortogonalitatea

Dacă ψ_i şi ψ_j sunt două funcţii proprii ale lui A corespunzătoare valorilor proprii *diferite* a_i şi a_j, atunci

$$A\psi_i = a_i\psi_i \qquad [5.50a]$$

şi

$$A\psi_j = a_j\psi_j \qquad [5.50b]$$

Deci

$$\begin{aligned} (a_i - a_j)\langle \psi_i | \psi_j \rangle &= \langle a_i\psi_i | \psi_j \rangle - \langle \psi_i | a_j\psi_j \rangle = \\ &= \langle (A\psi_i) | \psi_j \rangle - \langle \psi_i | (A\psi_j) \rangle = 0 \end{aligned} \qquad [5.51]$$

unde am utilizat faptul că A este hermitic. Deoarece $a_i \neq a_j$, din [5.51] rezultă că

$$\langle \psi_i | \psi_j \rangle = 0, \quad i \neq j \qquad [5.52]$$

astfel încât funcţiile proprii aparţinând unor valori proprii diferite sunt *ortogonale*.

Degenerarea

Am văzut în secţiunea 3.5 că o valoare proprie a_n este *degenerată* dacă există mai multe funcţii liniar independente aparţinând aceleiaşi valori proprii, *gradul* de degenerare fiind numărul acestor funcţii liniar independente.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Să presupunem că α este gradul de degenerare al valorii proprii a_n, astfel încât funcţiile proprii corespunzătoare pot fi numerotate ψ_{nr} (cu $r = 1, 2, \ldots, \alpha$), şi

$$A\psi_{nr} = a_n\psi_{nr}, \qquad r = 1,2,\ldots,\alpha. \tag{5.53}$$

Utilizând procedeul de ortogonalizare al lui Schmidt discutat în secţiunea 3.7, este întotdeauna posibil să construim noi funcţii de undă reciproc ortogonale, fiecare normată la unitate. Deoarece funcţiile proprii aparţinând unor valori proprii distincte sunt reciproc ortogonale, nu este afectată generalitatea scriind că toate funcţiile proprii satisfac *relaţiile de ortogonalitate*

$$\langle \psi_{ir} | \psi_{js} \rangle = \delta_{ij}\delta_{rs} \tag{5.54}$$

unde δ_{mn} este simbolul delta Kronecker, adică

$$\delta_{mn} = \begin{cases} 1, & m = n \\ 0, & m \neq n. \end{cases} \tag{5.55}$$

Pentru a evita scrierea complicată a unor indici, în afara cazurilor când este necesar să se expliciteze funcţiile proprii aparţinând unor valori proprii degenerate, vom nota toate funcţiile proprii ortogonale ale operatorului A printr-un singur indice şi vom scrie

$$\langle \psi_m | \psi_n \rangle = \delta_{mn}. \tag{5.56}$$

Postulatul 6. O funcţie de undă reprezentând o stare dinamică oarecare poate fi exprimată ca o combinaţie liniară de funcţii proprii ale lui A, unde A este operatorul asociat unei variabile dinamice. Pentru cazul valorilor pur discrete, pe care le vom considera pentru început, avem

$$\Psi = \sum_n c_n\psi_n \tag{5.57}$$

Numărul funcţiilor proprii din setul $\{\psi_n\}$ este finit în unele cazuri şi infinit în altele. Deoarece toate funcţiile de undă se pot dezvolta după setul funcţiilor proprii $\{\psi_n\}$, se spune că setul este complet. Completitudinea setului de funcţii proprii ale unui operator poate fi demonstrată, dar în general se postulează, aşa cum s-a stabilit mai sus. Ar trebui notat faptul că nu toţi operatorii hermitici au un set complet de funcţii proprii; cei care au se numesc *observabile*.

Coeficienţii dezvoltării [5.57] pot fi găsiţi folosind relaţia de ortonormare [5.56]. Efectuând produsul scalar cu funcţia proprie ψ_m (v.[5.14]) în ambii membrii ai ecuaţiei [5.57], obţinem

$$\langle \psi_m | \Psi \rangle = \sum_n c_n \langle \psi_m | \psi_n \rangle = \sum_n c_n \delta_{mn} = c_m. \tag{5.58}$$

Mai explicit, în cazul unui sistem uniparticulă (lăsând la o parte dependenţa de t a lui Ψ), avem

$$\Psi(\mathbf{r}) = \sum_n \left[\int \psi_n^*(\mathbf{r}')\Psi(\mathbf{r}')\,d\mathbf{r}' \right] \psi_n(\mathbf{r}) =$$

$$= \int \left[\sum_n \psi_n^*(\mathbf{r}')\psi_n(\mathbf{r}) \right] \Psi(\mathbf{r}')\,d\mathbf{r}'. \tag{5.59}$$

şi de aici

$$\sum_n \psi_n^*(\mathbf{r}')\psi_n(\mathbf{r}) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \tag{5.60a}$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

unde am utilizat proprietatea (A.51) a funcţiei delta Dirac. Relaţia [5.60] se numeşte relaţia de *închidere*; aceasta exprimă completitudinea setului de funcţii $\{\psi_n\}$. Generalizarea evidentă a acestei relaţii pentru sisteme de N particule este

$$\sum_n \psi_n^*(\mathbf{r}_1', \ldots, \mathbf{r}_N')\,\psi_n(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_N) = \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_1')\ldots\delta(\mathbf{r}_N - \mathbf{r}_N'). \qquad [5.60b]$$

Folosind relaţia de închidere [5.60a], putem scrie produsul scalar a două funcţii de undă sub forma

$$\begin{aligned}\langle X|\Psi\rangle &= \int X^*(\mathbf{r},t)\Psi(\mathbf{r},t)\,d\mathbf{r} = \\ &= \int X^*(\mathbf{r},t)\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\Psi(\mathbf{r}',t)\,d\mathbf{r}\,d\mathbf{r}' = \\ &= \sum_n \int X^*(\mathbf{r},t)\psi_n(\mathbf{r})\,d\mathbf{r}\int \psi_n^*(\mathbf{r}')\Psi(\mathbf{r}',t)\,d\mathbf{r}' = \\ &= \sum_n \langle X|\psi_n\rangle\langle\psi_n|\Psi\rangle\end{aligned} \qquad [5.61]$$

unde, pentru simplitatea notaţiei, am considerat cazul uniparticulă. Din [5.16] observăm că în notaţia Dirac, relaţia de închidere poate fi scrisă sub forma compactă

$$\sum_n |\psi_n\rangle\langle\psi_n| = I \qquad [5.62]$$

unde I este operatorul unitate.

Amplitudini de probabilitate

Într-o stare descrisă prin funcţia de undă Ψ normată la unitate, valoarea medie a unei observabile A este dată de [5.29]. Dezvoltând Ψ după un set complet ortonormat de funcţii proprii $\{\Psi_n\}$ al lui A, conform [5.57] şi dezvoltând în mod similar şi pe Ψ^*, avem

$$\begin{aligned}\langle A\rangle = \langle\Psi|A|\Psi\rangle &= \sum_m\sum_n c_m^* c_n \langle\psi_m|A|\psi_n\rangle = \\ &= \sum_m\sum_n c_m^* c_n a_n \langle\psi_m|\psi_n\rangle = \sum_n |c_n|^2 a_n\end{aligned} \qquad [5.63]$$

unde relaţia de ortonormare [5.56] a fost utilizată pentru a obţine ultima linie din relaţie. Întrucât Ψ este normat la unitate, $\langle\Psi|\Psi\rangle = 1$, avem, de asemenea

$$\sum_n |c_n|^2 = 1. \qquad [5.64]$$

Din perspectiva faptului că rezultatele posibile ale măsurărilor lui A sunt valorile proprii a_n şi întrucât valoarea medie, obţinută într-o serie de măsurări pe un număr mare de sisteme preparate identic, toate în aceeaşi stare, descrisă de Ψ, este chiar valoarea medie $\langle A\rangle$, urmându-l pe M. Born este rezonabil să interpretăm mărimea

$$P_n = |c_n|^2 = |\langle\psi_n|\Psi\rangle|^2 \qquad [5.65]$$

ca fiind probabilitatea ca la o măsurare dată să se obţină valoarea particulară a_n. Astfel, condiţia [5.64] va fi privită ca exprimând faptul că probabilitatea de obţinere a unui re-

BUASM | CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

zultat oarecare este unu. Coeficienţii $c_n = \langle \psi_n | \Psi \rangle$ se numesc *amplitudini de probabilitate*.

În obţinerea rezultatelor de mai sus am inclus implicit în sumări şi indicele de degenerare. Dacă o valoare proprie dată a_n este de α ori degenerată, iar ψ_{nr} $(r = 1,...,\alpha)$ sunt funcţiile proprii ortonormate corespunzătoare, atunci în locul lui [5.57] avem dezvoltarea explicită

$$\Psi = \sum_n \sum_{r=1}^{\alpha} c_{nr} \psi_{nr} \qquad [5.66]$$

cu

$$c_{nr} = \langle \psi_{nr} | \Psi \rangle. \qquad [5.67]$$

O simplă rearanjare a lui [5.63] conduce la

$$\langle A \rangle = \sum_n \sum_{r=1}^{\alpha} |c_{nr}|^2 a_n \qquad [5.68]$$

astfel încât probabilitatea de a obţine dintr-o măsurare a lui A valoarea proprie degenerată a_n este

$$P_n = \sum_{r=1}^{\alpha} |c_{nr}|^2 = \sum_{r=1}^{\alpha} |\langle \psi_{nr} | \Psi \rangle|^2. \qquad [5.69]$$

După o măsurare conducând la valoarea a_n, sistemul este descris printr-o funcţie de undă (nenormată)

$$\Psi_n = \sum_{r=1}^{\alpha} c_{nr} \psi_{nr} \qquad [5.70]$$

iar dacă măsurarea se repetă imediat, atunci valoarea a_n se va obţine cu certitudine.

Spectrul continuu

Până acum, în acest capitol au fost luate în considerare numai observabilele care posedă un spectru cu valori proprii discrete. Prin urmare, discuţia noastră nu este suficient de generală, deoarece am întâlnit deja observabile al căror spectru este pur continuu sau al căror spectru posedă atât componentă discretă cât şi continuă. De pildă, operatorul impuls p_x aparţine primei categorii (v.Secţiunea 4.2), iar operatorul hamiltonian pentru o particulă într-o groapă dreptunghiulară unidimensională aparţine ultimei categorii (v.Secţiunea 4.6). Astfel, în general, pentru a dezvolta o funcţie de undă arbitrară după un set complet de funcţii proprii ale unui operator, sunt necesare şi funcţiile proprii corespunzătoare contiuumului, precum şi cele corespunzătoare valorilor proprii discrete. După cum am văzut în capitolele 3 şi 4, funcţiile proprii corespunzătoare spectrului continuu nu sunt normabile în sensul obişnuit. O modalitate de a evita această dificultate este aceea de a face spectrul pur discret prin introducerea sistemului într-o cutie mare cu pereţi care fie că sunt impenetrabili, fie că pe ei sunt impuse condiţii periodice de frontieră. În acest caz, diferitele formule de dezvoltare rămân aceleaşi ca pentru cazul discret. Rezultatele fizice obţinute din teorie sunt independente de mărimea cutiei de normare, cu condiţia ca aceasta să fie suficient de mare. Alternativa constă în a "norma" funcţiile proprii corespunzătoare valorilor proprii din continuum în termenii funcţiei delta a lui Dirac, aşa cum am făcut pentru cazul undelor plane în secţiunea 4.2.

Să considerăm o observabilă A cu un spectru conţinând atât valori proprii din domeniul discret a_n, cât şi din cel continuu şi pe care le notăm prin a. Funcţiile proprii

corespunzătoare sunt ψ_n şi, respectiv, ψ_a. Din raţiuni de simplitate, nu vom scrie indicii de degenerare. Astfel, avem

$$A\psi_n = a_n\psi_n, \quad A\psi_a = a\psi_a. \tag{5.71}$$

Valorile proprii continue trebuie să fie evident reale, aşa cum sunt cele discrete. Funcţiile proprii discrete vor fi considerate ortonormate, ca mai înainte.

Conform postulatului 6 al "dezvoltării", o funcţie de undă arbitrară Ψ trebuie să fie dezvoltabilă după setul complet $\{\psi_n, \psi_a\}$,

$$\Psi = \sum_n c_n\psi_n + \int c(a)\psi_a \, da \tag{5.72}$$

unde integrala se efectuează după întreg domeniul valorilor lui a. Considerând cazul în care Ψ este normat la unitate, valoarea medie a observabilei A este dată, din [5.29] şi [5.72] prin

$$\begin{aligned}\langle A\rangle &= \langle\Psi|A|\Psi\rangle = \\ &= \sum_m\sum_n c_m^* c_n \langle\psi_m|A|\psi_n\rangle + \sum_m\int c_m^* c(a)\langle\psi_m|A|\psi_a\rangle \, da + \\ &+ \sum_n\int c^*(a')c_n\langle\psi_{a'}|A|\psi_n\rangle \, da' + \int da\int c^*(a')c(a)\langle\psi_{a'}|A|\psi_a\rangle \, da' = \\ &= \sum_m\sum_n c_m^* c_n a_n\langle\psi_m|\psi_n\rangle + \sum_m\int c_m^* c(a)a\langle\psi_m|\psi_a\rangle \, da + \\ &+ \sum_n\int c^*(a)c_n a_n\langle\psi_{a'}|\psi_n\rangle \, da' + \int da\int c^*(a')c(a)a\langle\psi_{a'}|\psi_a\rangle \, da'\end{aligned} \tag{5.73}$$

unde, în scrierea ultimelor două rânduri, am utilizat [5.71].

Acum, pentru a menţine interpretarea coeficienţilor c_n şi $c(a)$ ca amplitudini de probabilitate, vom impune ca generalizarea rezultatului de bază [5.63] să fie, în cazul de faţă,

$$\langle A\rangle = \sum_n |c_n|^2 a_n + \int |c(a)|^2 a \, da. \tag{5.74}$$

Comparând [5.73] cu [5.74] şi amintind că $\langle\psi_m|\psi_n\rangle = \delta_{mn}$, observăm următoarele:

1. Toate funcţiile proprii aparţinând spectrului continuu trebuie să fie fie ortogonale pe toate cele aparţinând spectrului discret

$$\langle\psi_m|\psi_a\rangle = 0. \tag{5.75}$$

2. Funcţiile proprii aparţinând spectrului continuu trebuie să satisfacă o condiţie de ortonormare

$$\langle\psi_{a'}|\psi_a\rangle = \delta(a - a'). \tag{5.76}$$

Utilizând aceste rezultate, împreună cu [5.72], găsim că toţi coeficienţii c_n şi $c(a)$ sunt daţi, respectiv, de

$$c_n = \langle\psi_n|\Psi\rangle, \quad c(a) = \langle\psi_a|\Psi\rangle. \tag{5.77}$$

Relaţia de închidere [5.60a] pentru un sistem uniparticulă se scrie acum sub forma

$$\sum_n \psi_n^*(\mathbf{r}')\psi_n(\mathbf{r}) + \int \psi_a^*(\mathbf{r}')\psi_a(\mathbf{r}) \, da = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \tag{5.78a}$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

iar rezultatul corespunzător pentru un sistem de N particule este

$$\sum_n \psi_n^*(\mathbf{r}_1', \ldots, \mathbf{r}_N')\psi_n(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_N) + \int \psi_a^*(\mathbf{r}_1', \ldots, \mathbf{r}_N')\psi_a(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_N)\,da = \\ = \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_1') \ldots \delta(\mathbf{r}_N - \mathbf{r}_N'). \qquad [5.78b]$$

Dacă este folosită cutia de normare (astfel încât întreg spectrul devine discret) şi notăm prin ψ_i funcţia proprie normată corespunzătoare valorii proprii discrete a_i ($i = 1, 2, \ldots$), legătura dintre funcţia proprie ψ_i şi funcţiile proprii continue ψ_a, se poate stabili după cum urmează. Presupunând cutia de normare ca fiind foarte mare, valorile proprii a_i corespunzătoare spectrului continuu sunt dens distribuite, iar pentru aceste valori proprii indicele i poate fi tratat ca o variabilă continuă. Astfel, punând $i \equiv i(a)$ şi introducând o *densitate de stări*

$$\rho(a) = \frac{di}{da} \qquad [5.79]$$

egală cu numărul de stări discrete cuprinse într-un domeniu unitar al lui a, avem

$$\sum_i c_i\psi_i \to \int c_i\psi_i\,di = \int \rho(a)c_i\psi_i\,da. \qquad [5.80]$$

Impunând condiţia ca

$$\int \rho(a)c_i\psi_i\,da = \int c(a)\psi_a\,da \qquad [5.81]$$

şi, de asemenea [din relaţia de închidere şi cu $\sum_i \to \int \rho(a)\,da$]

$$\int \rho(a)\,\psi_i^*(\mathbf{r}')\,\psi_i(\mathbf{r})\,da = \int \psi_a^*(\mathbf{r}')\,\psi_a(\mathbf{r})\,da \qquad [5.82]$$

se pot face identificările

$$\psi_a = [\rho(a)]^{1/2}\psi_i \qquad [5.83a]$$

şi

$$c(a) = [\rho(a)]^{1/2}c_i \qquad [5.83b]$$

care ne permit să "traducem" formulele scrise folosind "cutia de normare", în formule utilizând "normarea" cu ajutorul funcţiei delta.

5.4 OBSERVABILE COMUTABILE, COMPATIBILITATE ŞI RELAŢIILE DE NEDETERMINARE HEISENBERG

Am văzut în Cap.3 că comutatorul a doi operatori A şi B este definit ca

$$[A, B] = AB - BA. \qquad [5.84]$$

Dacă comutatorul se anulează atunci când acţionează asupra *oricărei* funcţii de undă, se spune că cei doi operatori A şi B comută, $AB = BA$. Operatorii reprezentând variabile "canonic conjugate", poziţie şi impuls, ale unei particule satisfac relaţiile de comutare fundamentale (v.[3.77])

$$[x, p_x] = [y, p_y] = [z, p_z] = i\hbar \qquad [5.85]$$

cu toate celelalte perechi de operatori comutând (de exemplu, y şi p_x). Dacă un sistem conţine mai multe particule cu vectorii de poziţie $\mathbf{r}_i$ şi impulsurile $\mathbf{p}_i$ ($i = 1,2,\ldots,N$) este

evident *că toţi operatorii care se referă la o particulă comută cu toţi cei care se referă la alta*. Sigurele perechi extrase din spectru (x_1, y_1, z_1), (x_2, y_2, z_2),... şi (p_{1x}, p_{1y}, p_{1z}), (p_{2x}, p_{2y}, p_{2z}),..., care nu comută sunt perechile canonic conjugate (x_i, p_{ix}), (y_i, p_{iy}) şi (z_i, p_{iz}) pentru care, conform lui [5.85], avem

$$[x_i, p_{ix}] = [y_i, p_{iy}] = [z_i, p_{iz}] = i\hbar \qquad (i = 1,2,\ldots N). \tag{5.86}$$

Observabile care comută

Să presupunem că A şi B sunt două observabile. Dacă există un set complet de funcţii ψ_n, astfel încât fiecare funcţie este simultan o funcţie proprie a lui A şi B, atunci se spune că observabilele sunt *compatibile*. Dacă valorile proprii ale lui A şi B corespunzătoare funcţiei proprii ψ_n sunt notate prin a_n, respectiv b_n, atunci

$$A\psi_n = a_n\psi_n, \quad B\psi_n = b_n\psi_n. \tag{5.87}$$

Într-o stare descrisă prin ψ_n, o măsurare a lui A trebuie să conducă la rezultatul exact a_n, iar o măsurare a lui B la rezultatul exact b_n, fără nici o limită a preciziei cu care pot fi măsuraţi simultan A şi B. Exemple de astfel de observabile compatibile sunt componentele carteziene x, y şi z ale vectorului de poziţie $\mathbf{r}$ al particulei sau componentele carteziene p_x, p_y şi p_z ale impulsului acesteia. Din contra, x şi p_x nu sunt compatibile, deoarece, conform relaţiilor de incertitudine, nici una dintre aceste mărimi nu poate fi măsurată simultan cu o oarecare precizie. Mai general, despre un set de observabile A, B, C..., se spune că sunt compatibile, numai dacă ele au un set comun de funcţii proprii. În acest caz, toate aceste observabile pot fi măsurate simultan cu o precizie arbitrară.

Dacă A şi B sunt două observabile compatibile, iar ψ_n o funcţie proprie comună, avem

$$AB\psi_n = a_n b_n \psi_n = b_n a_n \psi_n = BA\psi_n. \tag{5.88}$$

Întrucât orice funcţie de undă Ψ se poate dezvolta după un set complet de funcţii proprii ψ_n [3], folosind [5.88] şi conform cu [5.57], găsim

$$(AB - BA)\Psi = \sum_n c_n (AB - BA)\psi_n = 0, \tag{5.89}$$

astfel încât

$$[A, B] = 0, \tag{5.90}$$

iar cele două observabile compatibile comută.

Reciproca acestui rezultat, cum că doi operatori care comută posedă un set complet de funcţii proprii comune, va fi demonstrată în continuare. Mai întâi, să considerăm cazul în care A are valorile proprii a_n *nedegenerate*. Atunci, dacă A şi B comută,

$$A(B\psi_n) = BA\psi_n = a_n(B\psi_n) \tag{5.91}$$

şi, deci, $(B\psi_n)$ este o funcţie proprie a lui A aparţinând valorii proprii a_n. Cum a_n este nedegenerată, $(B\psi_n)$ poate diferi de ψ_n doar printr-o constantă multiplicativă pe care o notăm b_n

$$B\psi_n = b_n\psi_n. \tag{5.92}$$

Asfel, observăm că ψ_n este o funcţie proprie comună a operatorilor A şi B aparţinând valorilor proprii a_n şi, respectiv, b_n.

[3] Pentru simplitatea notaţiei, vom trata aici doar cazul unui spectru discret.

Acum, să considerăm cazul în care a_n este o valoare proprie degenerată a lui A, de grad α, cu funcţiile proprii liniar independente corespunzătoare ψ_{nr} (r = 1, 2,..., α). Deoarece A şi B comută, ($B\psi_{nr}$) este o funcţie proprie a lui A aparţinând valorii proprii degenerate a_n. Rezultă că ($B\psi_{nr}$) se poate dezvolta după cele α funcţii liniar independente, $\psi_{n1}, \psi_{n2}, \ldots \psi_{n\alpha}$

$$B\psi_{nr} = \sum_{s=1}^{\alpha} c_{rs}\psi_{ns} \qquad [5.93]$$

unde c_{rs} sunt coeficienţii dezvoltării. Să formăm, acum, o combinaţie liniară de funcţii ψ_{nr}, cu α constante d_r, astfel încât

$$B\sum_{r=1}^{\alpha} d_r\psi_{nr} = \sum_{r=1}^{\alpha}\sum_{s=1}^{\alpha} d_r c_{rs}\psi_{ns}. \qquad [5.94]$$

Prin urmare, $\sum_r d_r\psi_{nr}$ este o funcţie proprie a lui B aparţinând unei valori proprii b_n, cu condiţia ca

$$\sum_{r=1}^{\alpha} d_r c_{rs} = b_n d_s, \quad s = 1,2,\ldots,\alpha. \qquad [5.95]$$

Acesta este un sistem omogen de α ecuaţii liniare, pentru α constante d_r. Acest sistem admite o soluţie netrivială dacă

$$\det\left|c_{rs} - b_n\delta_{rs}\right| = 0 \qquad [5.96]$$

care este o ecuaţie de ordin α pentru b_n, având α rădăcini. Corespunzător fiecărei rădăcini, $b_n = b_n^{(k)}$ k = 1, 2,..., α, există o soluţie $d_r^{(k)}$ a lui [5.95] şi observăm, prin construcţie, că

$$\phi_n^{(k)} = \sum_{r=1}^{\alpha} d_r^{(k)}\psi_{nr} \qquad [5.97]$$

este simultan o funcţie proprie a lui A, aparţinând valorii proprii a_n şi a lui B, aparţinând valorii proprii $b_n^{(k)}$. Valoarea proprie a_n împreună cu valoarea proprie $b_n^{(k)}$ determină complet o funcţie particulară $\phi_n^{(k)}$ simultan funcţie proprie pentru A şi B, astfel încât degenerarea este ridicată atunci când cei doi operatori sunt consideraţi împreună.

Analiza anterioară poate fi extinsă, arătând că dacă A, B, C,..., reprezintă un set de observabile care comută, atunci există un set complet de funcţii proprii simultane pentru aceste observabile. Cel mai mare set de observabile comutabile care poate fi găsit (pentru un sistem dat) se numeşte *set complet de observabile comutabile*. În acest caz, valorile proprii a_n, b_n, c_n,..., determină complet o funcţie proprie ψ_n simultană pentru A, B, C,...(până la o constantă multiplicativă), astfel încât degenerarea este complet ridicată.

Algebra comutatorilor

Relaţiile următoare, satisfăcute de către comutatori, sunt utile şi uşor de demonstrat (v. problema 5.6)

$$[A,B] = -[B,A] \qquad [5.98a]$$

$$[A,B+C] = [A,B] + [A,C] \qquad [5.98b]$$

$$[A,B,C] = [A,B]C + B[A,C] \qquad [5.98c]$$

$$[A,[B,C]] + [B,[C,A,]] + [C,[A,B]] = 0 \qquad [5.98d]$$

Relaţiile Heinsenberg de nedeterminare

În secţiunea 2.5 am discutat principiul de nedeterminare Heinsenberg şi am găsit "ordinul de mărime" al relaţiilor de nedeterminare [2.71] pentru poziţia şi impulsul unei particule. Acum, vom obţine o formă exactă a acestor relaţii de nedeterminare prin adoptarea unei definiţii precise a nedeterminărilor Δx, Δp_x,..., care apar în aceste relaţii. În acelaşi timp, vom deduce o expresie mai generală a relaţiilor de nedeterminare Heinsenberg, care este valabilă pentru două observabile canonic conjugate A şi B, astfel încât $[A, B] = i\hbar$.

Să considerăm două observabile A şi B. Fie $\langle A\rangle \equiv \langle\Psi|A|\Psi\rangle$ valoarea medie a lui A într-o stare dată Ψ (normată la unitate) şi fie $\langle B\rangle \equiv \langle\Psi|B|\Psi\rangle$ valoarea medie a lui B în starea Ψ. Definim nedeterminarea ΔA ca fiind

$$\Delta A = \left[\left\langle (A - \langle A\rangle)^2\right\rangle\right]^{1/2} \qquad [5.99]$$

astfel încât

$$(\Delta A)^2 = \left\langle (A - \langle A\rangle)^2\right\rangle = \left\langle A^2\right\rangle - \langle A\rangle^2 \qquad [5.100]$$

este abaterea medie pătratică în jurul valorii medii $\langle A\rangle$. În mod similar definim incertitudinea ΔB ca fiind

$$\Delta B = \left[\left\langle (B - \langle B\rangle)^2\right\rangle\right]^{1/2} \qquad [5.101]$$

Acum, vom demonstra că

$$\Delta A \Delta B \geq \frac{1}{2}\left|\langle [A, B]\rangle\right|. \qquad [5.102]$$

Introducem, mai întâi, operatorii hermitici liniari

$$\overline{A} = A - \langle A\rangle, \quad \overline{B} = B - \langle B\rangle \qquad [5.103]$$

de aşa manieră încât variabilele lor medii se anulează. În funcţie de aceşti operatori, avem

$$(\Delta A)^2 = \langle \overline{A}^2\rangle, \quad (\Delta B)^2 = \langle \overline{B}^2\rangle \qquad [5.104]$$

şi mai notăm faptul că

$$[\overline{A}, \overline{B}] = [A - \langle A\rangle, B - \langle B\rangle] = [A, B]. \qquad [5.105]$$

Mai departe, considerăm operatorul liniar (dar nu hermitic)

$$C = \overline{A} + i\lambda\overline{B} \qquad [5.106]$$

unde λ este o constantă reală. Adjunctul lui C este operatorul $C^\dagger = \overline{A} - i\lambda\overline{B}$ şi să notăm că valoarea medie a lui $CC^\dagger$ este reală şi nenegativă, deoarece

$$\langle CC^\dagger\rangle = \langle\Psi|CC^\dagger|\Psi\rangle = \langle C^\dagger\Psi|C^\dagger\Psi\rangle \geq 0. \qquad [5.107]$$

Din [5.106] şi [5.107] rezultă că valoarea medie

$$\left\langle (\overline{A} + i\lambda\overline{B})(\overline{A} - i\lambda\overline{B})\right\rangle = \left\langle \overline{A}^2 + \lambda^2\overline{B}^2 - i\lambda[\overline{A}, \overline{B}]\right\rangle \qquad [5.108]$$

este reală şi nenegativă. Utilizând [5.108], [5.104] şi [5.105], observăm că funcţia

$$\begin{aligned} f(\lambda) &= \langle \overline{A}^2\rangle + \lambda^2\langle \overline{B}^2\rangle - i\lambda[\overline{A}, \overline{B}] = \\ &= (\Delta A)^2 + \lambda^2(\Delta B)^2 - i\lambda\langle [A, B]\rangle \end{aligned} \qquad [5.109]$$

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

este, de asemenea reală şi nenegativă, ceea ce implică faptul că $\langle[A,B]\rangle$ este pur imaginar. Acum, funcţia $f(\lambda)$ are un minim pentru

$$\lambda_0 = \frac{i}{2}\frac{\langle[A,B]\rangle}{(\Delta B)^2}, \qquad [5.110]$$

iar valoarea lui $f(\lambda)$ pentru acest minim este

$$f(\lambda_0) = (\Delta A)^2 + \frac{1}{4}\frac{\langle[A,B]\rangle}{(\Delta B)^2}. \qquad [5.111]$$

Întrucât această valoare este nenegativă, trebuie să avem

$$(\Delta A)^2(\Delta B)^2 \geq -\frac{1}{4}(\langle[A,B]\rangle)^2, \qquad [5.112]$$

iar proprietatea [5.102] rezultă, amintindu-ne că $\langle[A,B]\rangle$ este pur imaginar.

Pentru două observabile care sunt canonic conjugate, astfel încât $\langle[A,B]\rangle = i\hbar$, avem $\langle[A,B]\rangle = i\hbar$ şi, prin urmare, din [5.112] deducem că

$$\Delta A \Delta B \geq \frac{\hbar}{2}. \qquad [5.113]$$

În particular, pentru perechile de variabile canonic conjugate (x, p_x), (y, p_y) şi (z, p_z) putem stabili relaţiile de incertitudine poziţie-impuls într-o formă exactă

$$\Delta x \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2}, \quad \Delta y \Delta p_y \geq \frac{\hbar}{2}, \quad \Delta z \Delta p_z \geq \frac{\hbar}{2}, \qquad [5.114]$$

cu

$$\Delta x = [\langle(x - \langle x\rangle)^2\rangle]^{1/2}, \quad \Delta p_x = [\langle(p_x - \langle p_x\rangle)^2\rangle]^{1/2} \qquad [5.115]$$

şi definiţii similare pentru Δy, Δp_y, Δz şi Δp_z.

Pachetul de undă de minimă nedeterminare

Este clar faptul că semnul egal din [5.102] are loc pentru $\lambda = \lambda_0$ şi $C^{\dagger}\Psi = 0$ (v.[5.107]) şi [5.111], astfel încât

$$(\overline{A} - i\lambda_0 \overline{B})\Psi = 0. \qquad [5.116]$$

Această ecuaţie poate fi utilizată pentru a găsi funcţia de undă Ψ, astfel încât produsul $\Delta A \Delta B$ să ia valoarea sa minimă.

Ca exemplu, să considerăm mişcarea unei particule într-o singură dimensiune. Punând $A = x$ şi $B = p_x$, valoarea minimă a produsului $\Delta x \Delta p_x$ la un moment definit (să spunem $t = 0$) este dat de

$$\Delta x \Delta p_x = \frac{\hbar}{2}. \qquad [5.117]$$

Scriind $\psi(x) \equiv \Psi(x, t=0)$ şi folosind [5.116] cu $\overline{A} = x - \langle x\rangle$, $\overline{B} = p_x - \langle p_x\rangle$ şi $\lambda_0 = i\langle[x, p_x]\rangle / [2(\Delta p_x)^2] = -\hbar / [2(\Delta p_x)^2]$, găsim că

$$\left(-i\hbar\frac{d}{dx} - \langle p_x\rangle\right)\psi(x) = \frac{2i(\Delta p_x)^2}{\hbar}(x - \langle x\rangle)\psi(x). \qquad [5.118]$$

Această ecuaţie diferenţială de ordinul întâi se integrează imediat şi obţinem *funcţia de undă de minimă nedeterminare*

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\psi(x) = C\exp\left(\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\langle p_x\rangle x\right)\exp\left[-\frac{(\Delta p_x)^2(x-\langle x\rangle)^2}{\hbar^2}\right] \qquad [51.119]$$

unde C este o constantă de normare. Se observă că această funcţie de undă este un pachet de undă gaussian.

5.5 TRANSFORMĂRI UNITARE

În cele ce urmează vom arăta că prin acţiunea unui operator unitar asupra funcţiei de undă care descrie o stare a unui sistem, se obţine o nouă funcţie de undă care oferă o descriere echivalentă completă a acestei stări. Aplicarea unui operator unitar fiecărei funcţii de undă asociată unui sistem se numeşte transformare unitară.

Fie Ψ şi X două funcţii şi fie A un operator hermitic liniar, astfel încât

$$A\Psi = \mathrm{X}. \qquad [5.120]$$

Să aplicăm transformarea unitară U, astel încât

$$\Psi' = U\Psi, \quad \mathrm{X}' = U\mathrm{X}. \qquad [5.121]$$

Scriind

$$A'\Psi' = \mathrm{X}' \qquad [5.122]$$

avem

$$A'U\Psi = U\mathrm{X} = UA\Psi, \qquad [5.123]$$

astfel încât

$$A'U = UA. \qquad [5.124]$$

Deoarece $UU^\dagger = U^\dagger U = I$ (v.[5.42]) , din [5.124] rezultă că

$$A' = UAU^\dagger, \quad A = U^\dagger A'U. \qquad [5.125]$$

Acum, vom demonstra câteva rezultate.

1. Dacă A este hermitic, atunci A' este şi el tot hermitic.
   Din [5.125], avem

$$A'^\dagger = (UAU^\dagger)^\dagger = UA^\dagger U^\dagger \qquad [5.126]$$

   şi cum $A = A^\dagger$, găsim că

$$A'^\dagger = UAU^\dagger = A'. \qquad [5.127]$$

2. Ecuaţiile cu operatori rămân neschimbate ca formă.
   Să considerăm, de exemplu, ecuaţia cu operatori

$$A = c_1B + c_2CD \qquad [5.128]$$

   unde c_1 şi c_2 sunt constante, B, C, D sunt operatori. Utilizând din nou faptul că $UU^\dagger = U^\dagger U = I$, avem

$$UAU^\dagger = c_1UBU^\dagger + c_2UCU^\dagger UDU^\dagger \qquad [5.129]$$

   sau

$$A' = c_1B' + c_2C'D' \qquad [5.130]$$

   unde A', B', C'şi D' sunt transformatele lui A, B, C şi respectiv D. De asemenea, să notăm şi faptul că dacă A şi B sunt doi operatori astfel încât $[A, B] = c$, unde c este un număr complex, iar A' şi B' sunt transformatele lor, atunci

$$[A, B] = [A', B'] = c \qquad [5.131]$$

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Rezultă că relaţiile fundamentale de comutare [5.85] rămân neschimbate la transformările unitare.

3. Valorile proprii ale lui A' sunt aceleaşi ca şi cele ale lui A.
Într-adevăr, putem rescrie ecuaţia cu valori proprii [5.21] sub forma

$$AU^{\dagger}U\psi_n = a_n U^{\dagger}U\psi_n. \qquad [5.132]$$

Operând cu U în ecuaţia de mai sus, obţinem

$$(UAU^{\dagger})(U\psi_n) = a_n(UU^{\dagger})(U\psi_n) \qquad [5.133]$$

astfel încât

$$A'\psi'_n = a_n\psi'_n \qquad [5.134]$$

cu $\psi'_n = U\psi_n$. Deci, $A' = UAU^{\dagger}$ are aceleaşi valori proprii ca şi A.

4. Mărimile $\langle X|A|\Psi\rangle$ rămân neschimbate la transformarea unitară. Demonstraţia este următoarea:

$$\begin{aligned}\langle X|A|\Psi\rangle &= \langle X|U^{\dagger}UAU^{\dagger}U|\Psi\rangle \\ &= \langle (UX)|UAU^{\dagger}|(U\Psi)\rangle = \langle X'|A'|\Psi'\rangle\end{aligned} \qquad [5.135]$$

unde, în scrierea rândului doi, am utilizat [5.30]. Un corolar al lui [5.135] este acela că valorile medii rămân neschimbate la transformările unitare

$$\langle\Psi|A|\Psi\rangle = \langle\Psi'|A'|\Psi'\rangle. \qquad [5.136]$$

Alegând în [5.135] $A = I$, observăm, de asemenea, că

$$\langle X|\Psi\rangle = \langle X'|\Psi'\rangle \qquad [5.137]$$

astfel încât produsul scalar este invariant la transformările unitare. În consecinţă, normarea se conservă şi ea în astfel de transformări, deoarece

$$\langle\Psi|\Psi\rangle = \langle\Psi'|\Psi'\rangle \qquad [5.138]$$

Din rezultatele de mai sus observăm că mărimile fizice, cum sunt valorile proprii şi valorile medii, pot fi la fel de bine calculate din funcţiile de undă transformate Ψ', X',..., şi operatorii A', B',..., ca şi din cele originale. Acest lucru dă naştere la posibilitatea ca o problemă dinamică să poată fi mai uşor rezolvată prin găsirea unei transformate unitare potrivite care să conducă la un nou set de funcţii de undă şi operatori. De asemenea, este important de subliniat că fiecare undă transformată unitară conduce la o nouă formă sau "reprezentare" a operatorilor asociaţi cu variabilele dinamice de bază x, y, z şi p_x, p_y, p_z, în timp ce relaţiile fundamentale de comutare [5.85] rămân invariante. Acest lucru sugerează faptul că poate fi dezvoltată şi o altă formulare, alternativă, a mecanicii cuantice, prin considerarea relaţiilor de comutare [5.85], ca cea a postulatelor de bază ale teoriei [4].

Ca exemplu, să considerăm o particulă mişcându-se într-o singură dimensiune, pentru care funcţia de undă este $\Psi(x, t)$, operatorii poziţie şi impuls fiind daţi în această reprezentare prin $x_{op} = x$ şi $(p_x)_{op} = -i\hbar\partial / \partial x$. Transformata Fourier [2.43] a lui $\Psi(x, t)$ defineşte funcţia de undă din spaţiul impulsurilor $\Phi(p_x, t)$, iar această transformare este unitară. Într-adevăr, putem scrie

$$\begin{aligned}\Phi(p_x, t) &= U\Psi(x, t) = \\ &= (2\pi\hbar)^{-1/2}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ip_x x/\hbar}\Psi(x, t)\,dx,\end{aligned} \qquad [5.139]$$

[4] v.Dirac (1958).

BCU WWW.BCUCLUJ.RO UNIVERSITY LIBRARY

transformata inversă [2.42] fiind

$$\Psi(x,t) = U^{-1}\Phi(p_x,t) =$$
$$= (2\pi\hbar)^{-1/2}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{ip_x x/\hbar}\,\Phi(p_x,t)\,dp_x = \quad [5.140]$$
$$= U^{\dagger}\Phi(p_x,t).$$

Astfel,

$$U^{\dagger}U\,\Psi(x,t) = U^{\dagger}\Phi(p_x,t) = \Psi(x,t) \quad [5.141a]$$

şi, de asemenea,

$$UU^{\dagger}\,\Phi(p_x,t) = U\,\Psi(x,t) = \Phi(p_x,t) \quad [5.141b]$$

din care observăm că $UU^{\dagger} = U^{\dagger}U = I$, astfel încât operatorul integral U, definit prin [5.139] este unitar. Conform teoremei lui Parseval (v.ecuaţia [A.43] din anexa A), avem

$$\int_{-\infty}^{+\infty}|\Psi(x,t)|^2\,dx = \int_{-\infty}^{+\infty}|\Phi(p_x,t)|^2\,dp_x \quad [5.142]$$

care reprezintă chiar un caz particular al lui [5.138].

După cum am văzut în Tabelul 3.2 din Cap.3. în reprezentarea impulsurilor, operatorii poziţie şi impuls sunt daţi prin $x_{op} = i\hbar\partial / \partial p_x$ şi $(p_x)_{op} = p_x$. Este uşor de verificat faptul că în ambele reprezentări, a configuraţiilor şi a impulsurilor, este satisfăcută relaţia de comutare $[x_{op}, (p_x)_{op}] = i\hbar$, ceea ce ilustrează invarianţa relaţiilor fundamentale de comutare [5.85] la transformările unitare.

Transformări unitare infinitezimale

Dacă operatorul unitar U este foarte apropiat de operatorul unitate I, transformarea unitară se spune că este infinitezimală. În acest caz, putem scrie

$$U = I + i\varepsilon F \quad [5.143]$$

unde ε este un parametru real şi arbitrar de mic, iar F este un operator care trebuie să fie *hermitic*. Într-adevăr, din [5.42] şi [5.143], deducem că, pînă la ordinul întâi în ε, avem

$$I = U^{\dagger}U = (I - i\varepsilon F^{\dagger})(I + i\varepsilon F) \cong I - i\varepsilon F^{\dagger} + i\varepsilon F \quad [5.144]$$

din care $\varepsilon(F - F^{\dagger}) = 0$ şi

$$F = F^{\dagger}. \quad [5.145]$$

Operatorul F se numeşte *generatorul* transformării unitare infinitezimale. Observăm că dacă se efectuează o transformare unitară infinitezimală, atunci funcţiile de undă transformate sunt date de

$$\Psi' \equiv \Psi + \delta\Psi = (I + i\varepsilon F)\Psi \quad [5.146]$$

astfel încât

$$\delta\Psi = i\varepsilon F\Psi \quad [5.147]$$

în timp ce, din [5.125], [5.143] şi [5.145], operatorii transformaţi sunt

$$A' \equiv A + \delta A = (I + i\varepsilon F)A(I - i\varepsilon F) =$$
$$= A + i\varepsilon FA - i\varepsilon AF + \mathcal{O}(\varepsilon^2) = \quad [5.148]$$
$$= A + i\varepsilon[F, A] + \mathcal{O}(\varepsilon^2)$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

şi, prin urmare, până la ordinul întâi în ε,

$$\delta A = i\varepsilon[F, A]. \qquad [5.149]$$

5.6 REPREZENTĂRILE MATRICEALE ALE FUNCŢIILOR DE UNDĂ ŞI ALE OPERATORILOR

Să considerăm un set complet de funcţii ortonormate $\{\psi_n\}$. Pentru a simplifica notaţia, vom presupune că indicele n este discret. Orice funcţie de undă fizică Ψ se poate dezvota după acest set, conform ecuuaţiei [5.57], unde coeficienţii c_n sunt determinaţi prin $c_n = \langle\psi_n|\Psi\rangle$ (v.[5.58]). Pentru un set dat de funcţii $\{\psi_n\}$, numerele c_n determină complet funcţia de undă Ψ. Se zice că aceşti coeficienţi c_n îl *reprezintă pe* Ψ în *baza* (sau *reprezentarea*) $\{\psi_n\}$. Putem considera setul de funcţii $\{\psi_n\}$ ca fiind analog unui set de axe ortogonale, numerele c_n fiind componentele unui "vector" Ψ pe fiecare din aceste axe.

Aplicarea unui operator hermitic şi liniar A asupra unei funcţii de undă produce o altă funcţie de undă

$$X = A\Psi. \qquad [5.150]$$

Funţia de undă X poate fi dezvoltată, de asemenea, după baza $\{\psi_n\}$, sub forma

$$X = \sum_m d_m \psi_m \qquad [5.151]$$

unde coeficienţii dezvoltării sunt daţi prin $d_m = \langle\psi_m|X\rangle$. Utilizând [5.150] şi [5.57], avem

$$d_m = \langle\psi_m|X\rangle = \langle\psi_m|A|\Psi\rangle = \\ = \sum_n \langle\psi_m|A|\psi_n\rangle c_n. \qquad [5.152]$$

Mărimile

$$A_{mn} = \langle\psi_m|A|\psi_n\rangle \qquad [5.153]$$

se numesc *elementele de matrice* ale operatorului A în reprezentarea $\{\psi_n\}$. Astfel, ecuaţia [5.152] poate fi scrisă şi sub forma

$$d_m = \sum_n A_{mn} c_n. \qquad [5.154]$$

Aceasta leagă coeficienţii c_n care-l definesc unic pe Ψ de coeficienţii d_m care-l definesc unic pe X şi este complet echivalentă cu ecuaţia operatorială [5.150]. Astfel, setul elementelor de matrice A_{mn} defineşte complet operatorul A în baza $\{\psi_n\}$. Remarcăm că ecuaţia [5.154] poate fi scrisă ca o *ecuaţie matriceală*

$$\mathbf{d} = \mathbf{Ac} \qquad [5.155]$$

sau

$$\begin{pmatrix} d_1 \\ d_2 \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} & \cdots \\ A_{21} & A_{22} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \cdots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \end{pmatrix} \qquad [5.156]$$

unde **d** şi **c** sunt vectori coloană, iar **A** este o matrice pătratică. Dacă baza $\{\psi_n\}$ conţine un număr finit de funcţii, matricea **A** este de dimensiune finită; altfel, **A** este de dimensiune infinită. Evident, există atîtea reprezentări diferite ale funcţiilor de undă şi operatorilor câte seturi de bază de funcţii $\{\psi_n\}$ există.

Folosind [5.61] şi faptul că $c_n = \langle \psi_n | \Psi \rangle$ şi $d_n^* = \langle X | \psi_n \rangle$, produsul scalar $\langle X | \Psi \rangle$ se poate exprima sub forma

$$\langle X | \Psi \rangle = \sum_n d_n^* c_n = \mathbf{d}^\dagger \cdot \mathbf{c} \qquad [5.157]$$

unde $\mathbf{c}$ este un vector coloană cu elementele c_n, iar $\mathbf{d}^\dagger$ este un vector linie cu elementele d_n^*. Astfel, ecuaţia [5.157] mai poate fi scrisă explicit ca

$$\langle X | \Psi \rangle = (d_1^* d_2^* \cdots) \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \end{pmatrix}. \qquad [5.158]$$

Proprietăţi ale matricelor. Definiţii

Două matrice **A** şi **B** se pot aduna atunci când ele au acelaşi număr de linii şi acelaşi număr de coloane. Adunarea lor este comutativă

$$\mathbf{A} + \mathbf{B} = \mathbf{B} + \mathbf{A} \qquad [5.159]$$

şi dacă $\mathbf{C} = \mathbf{A} + \mathbf{B}$ este matricea sumă, atunci

$$C_{mn} = A_{mn} + B_{mn}. \qquad [5.160]$$

Dacă $\mathbf{C} = \mathbf{AB}$ reprezintă produsul a două matrice **A** şi **B**, atunci

$$C_{mn} = \sum_k A_{mk} B_{kn} \qquad [5.161]$$

care presupune condiţia ca numărul de linii al lui **B** să fie egal cu numărul de coloane al lui **A**. Din [5.160] şi [5.161] rezultă că înmulţirea este distributivă

$$\mathbf{A}(\mathbf{B} + \mathbf{C}) = \mathbf{AB} + \mathbf{AC} \qquad [5.162]$$

şi asociativă

$$\mathbf{A}(\mathbf{BC}) = (\mathbf{AB})\mathbf{C}. \qquad [6.163]$$

De asemenea, din [5.161], este evident că, în general, **AB** nu este egal cu **BA**. Dacă totuşi, $\mathbf{AB} = \mathbf{BA}$, cele două matrice **A** şi **B** se spune că comută.

Inversa $\mathbf{A}^{-1}$ matricii **A** se defineşte prin

$$\mathbf{A}\mathbf{A}^{-1} = \mathbf{A}^{-1}\mathbf{A} = \mathbf{I} \qquad [5.164]$$

unde **I** este matricea unitate, având elementele $I_{mn} = \delta_{mn}$. O matrice care are inversă, se spune că este *nesingulară*.

Matricea $\mathbf{A}^{\mathrm{T}}$ este transpusa lui **A**, dacă

$$(A^{\mathrm{T}})_{mn} = A_{mn} \qquad [5.165]$$

iar $\mathbf{A}^\dagger$ este adjuncta lui **A**, dacă

$$(A^\dagger)_{mn} = A_{nm}^*. \qquad [5.166]$$

O matrice este hermitică, dacă este egală cu adjuncta sa

$$\mathbf{A} = \mathbf{A}^\dagger \qquad [5.167]$$

astfel încât

$$A_{mn} = A_{nm}^*. \qquad [5.168]$$

BCU IAŞI - CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Dacă inversa unei matrice este egală cu adjuncta sa, atunci se spune că această matrice este unitară. Deci, pentru cazul unei matrice unitare U, avem

$$\mathbf{U}^{-1} = \mathbf{U}^{\dagger} \tag{5.169a}$$

sau

$$\mathbf{U}\mathbf{U}^{\dagger} = \mathbf{U}^{\dagger}\mathbf{U} = \mathbf{I}. \tag{5.169b}$$

Urma unei matrice este suma elementelor sale diagonale

$$\mathrm{Tr}\,\mathbf{A} = \sum_m A_{mm}. \tag{5.170}$$

Folosind aceste definiţii, este uşor de demonstrat (v.problema 5.10) că un operator hermitic este reprezentat printr-o matrice hermitică, un operator unitar printr-o matrice unitară, operatorul sumă $A + B$ prin matricea sumă $\mathbf{A} + \mathbf{B}$, iar operatorul produs $C = AB$ prin matricea produs $\mathbf{C} = \mathbf{AB}$, astfel încât proprietăţile algebrice ale operatorilor sunt oglindite prin reprezentările matricelor lor. De pildă, să considerăm operatorul produs $C = AB$. Avem

$$\begin{aligned} C_{mn} &= \langle \psi_m | AB | \psi_n \rangle = \\ &= \sum_k \langle \psi_m | A | \psi_k \rangle \langle \psi_k | B | \psi_n \rangle = \sum_k A_{mk} B_{kn} \end{aligned} \tag{5.171}$$

unde, în al doilea rând, am utilizat relaţia [5.62]. Privind în urmă la [5.161], rezultă că matricea C este egală cu produsul matricelor A şi B.

Se spune despre o matrice pătratică A că este *diagonală*, dacă are elementele A_{mn} nenule doar pentru $m = n$. Dacă setul complet de funcţii proprii ortonormate $\{\psi_n\}$ a unei observabile A este folosit drept bază, atunci matricea A, reprezentându-l pe A în această bază este diagonală, elementele diagonale fiind valorile proprii a_n ale lui A. Într-adevăr, deoarece $A\psi_n = a_n\psi_n$, elementele de matrice ale lui A în baza $\{\psi_n\}$ sunt

$$A_{mn} = \langle \psi_m | A | \psi_n \rangle = a_n \langle \psi_m | \psi_n \rangle = a_n \delta_{mn}. \tag{5.172}$$

Fie A matricea reprezentând observabila A într-o bază dată. Ecuaţia cu valori proprii $A\psi_n = a_n\psi_n$ pentru operatorul A devine, în această reprezentare, ecuaţia matriceală cu valori proprii

$$\mathbf{A}\mathbf{u}_n = a_n \mathbf{u}_n \tag{5.173}$$

unde $\mathbf{u}_n$ se numeşte un *vector propriu* al matricii A, aparţinând valorii proprii a_n. Adeseori este convenabil să folosim notaţia lui Dirac şi să scriem vectorul propriu $\mathbf{u}_n$ aparţinând valorii proprii a_n sub forma ket $|a_n\rangle$. Corespunzător, vectorul linie $\mathbf{u}_n^{\dagger}$ se va scrie ca un bra $\langle a_n|$. Mai general, vectorul propriu simultan al matricilor A, B, C,..., corespunzător valorilor proprii a_n, b_m, c_j,..., se va nota prin $|a_n, b_m, c_j, \ldots\rangle$.

Valorile proprii a_n ale ecuaţiei matriceale [5.173] sunt reale, deoarece A este hermitică; ele sunt soluţii ale ecuaţiei "seculare"

$$\det |\mathbf{A} - a_n \mathbf{I}| = 0. \tag{5.174}$$

Proprietăţile funcţiilor proprii ψ_n ale lui A sunt reflectate prin cele ale vectorilor proprii $\mathbf{u}_n$ ale lui A. În particular, doi vectori proprii aparţinând valorilor proprii diferite sunt ortogonali (v.[5.52]). De asemenea, prin folosirea procedeului Schmidt de ortonormare este posibil să asigurăm faptul că vectorii proprii liniar independenţi $\mathbf{u}_{ir}$ aparţinând valo-

rilor proprii degenerate a_i, sunt reciproc ortogonali. De asemenea, toţi vectorii proprii pot fi normaţi la unitate. Astfel, avem (de comparat cu [5.54]

$$\mathbf{u}_{ir}^{\dagger}\mathbf{u}_{js} = \delta_{ij}\delta_{rs} \qquad [5.175]$$

unde indicii r şi s se referă la degenerare. În final, remarcăm că în baza $\{\psi_n\}$ a funcţiilor proprii ale lui A, în care matricea A se presupune că are forma diagonală [5.172], toate elementele vectorului normat $\mathbf{u}_n$ sunt egale cu zero, mai puţin al n-lea element, care este egal cu unitatea.

Schimbarea reprezentării şi transformările unitare

Am arătat deja că prin transformările unitare se pot obţine reprezentări diferite ale operatorilor şi funcţiilor de undă din mecanica cuantică. În cazul particular al trasformărilor între diferite reprezentări matriceale, operatorii de transformare sunt matrice unitare, aşa cum vom vedea acum. Să presupunem că $\{\psi_n\}$ şi $\{\phi_m\}$ sunt două baze ortonormate. Fiecare membru al setului $\{\psi_n\}$ se poate dezvolta după baza $\{\phi_m\}$ sub forma

$$\psi_n = \sum_m U_{mn}\phi_m \qquad [5.176]$$

unde coeficienţii dezvoltării U_{mn} sunt obţinuţi prin efectuarea produsului scalar în ambii membrii din ecuaţia [5.176] cu ϕ_m şi sunt daţi de

$$U_{mn} = \langle\phi_m|\psi_n\rangle \qquad [5.177]$$

Acum vom demonstra că setul de numere U_{mn} reprezintă chiar elementele unei matrice unitare. Într-adevăr,

$$(UU^{\dagger}) = \sum_k U_{mk}(U^{\dagger})_{kn} = \sum_k U_{mk}U_{nk}^{*} = \\ = \sum_k \langle\phi_m|\psi_k\rangle\langle\psi_k|\phi_n\rangle = \langle\phi_m|\phi_n\rangle = \delta_{mn} \qquad [5.178a]$$

unde am utilizat relaţia de închidere [5.62]. Similar

$$(U^{\dagger}U)_{mn} = \delta_{mn} \qquad [5.178b]$$

astfel încât $\mathbf{U}\mathbf{U}^{\dagger} = \mathbf{U}^{\dagger}\mathbf{U} = \mathbf{I}$, iar U este o matrice unitară.

Să presupunem acum că o funcţie de undă Ψ este reprezentată în baza $\{\psi_n\}$ prin coeficienţii c_n (formând un vector coloană **c**) şi în baza $\{\phi_m\}$ prin coeficienţii c'_m (formând un vector coloană **c'**). Aceasta înseamnă

$$\Psi = \sum_n c_n\psi_n = \sum_m c'_m\phi_m \qquad [5.179a]$$

cu

$$c_n = \langle\psi_n|\Psi\rangle, \qquad c'_m = \langle\phi_m|\Psi\rangle. \qquad [5.179b]$$

Folosind relaţia de închidere [5.62] şi ecuaţia [5.177], avem

$$c'_m = \langle\phi_m|\Psi\rangle = \sum_n \langle\phi_m|\psi_n\rangle\langle\psi_n|\Psi\rangle = \sum_n U_{mn}c_n, \qquad [5.180]$$

un rezultat care poate fi scris sub formă matriceală

$$\mathbf{c}' = \mathbf{U}\mathbf{c}. \qquad [5.181]$$

Similar, dacă A este o matrice reprezentând operatorul A în baza $\{\psi_n\}$, iar A' matricea care reprezintă operatorul în baza $\{\phi_m\}$, atunci

$$A'_{mn} = \langle \phi_n | A | \phi_n \rangle = \sum_k \sum_l \langle \phi_m | \psi_k \rangle \langle \psi_k | A | \psi_l \rangle \langle \psi_l | \phi_n \rangle =$$
$$= \sum_k \sum_l U_{mk} A_{kl} (U^\dagger)_{ln} \qquad [5.182]$$

astfel încât

$$\mathbf{A'} = \mathbf{UAU}^\dagger, \qquad \mathbf{A} = \mathbf{U}^\dagger \mathbf{A'U}. \qquad [5.183]$$

Am văzut mai devreme că dacă doi operatori hermitici sunt legaţi printr-o transformare unitară, atunci ei au aceleaşi valori proprii. Această proprietate este valabilă şi pentru matricele hermitice, astfel că problema rezolvării ecuaţiei matriceale cu valori proprii [5.173] poate fi privită ca una de găsire a unei transformări unitare care să transforme matricea hermitică **A** într-o matrice $\mathbf{A'} = \mathbf{UAU}^\dagger$, care este diagonală. O teoremă fundamentală a algebrei matriceale este aceea că *orice matrice hermitică poate fi diagonalizată printr-o transformare unitară*. O altă teoremă importantă stabileşte că pentru ca două matrice hermitice **A** şi **B** să poată fi diagonalizate prin aceeaşi transformare unitară este necesar şi suficient ca ele să comute (**AB** = **BA**).

În fine, o proprietate importantă a transformărilor unitare este aceea că ele lasă nemodificată urma matricei. Într-adevăr, dacă matricele **A** şi **A'** sunt legate printr-o transformare unitară, astfel încât $\mathbf{A'} = \mathbf{UAU}^\dagger$, avem

$$\mathrm{Tr}\,\mathbf{A'} = \sum_m A'_{mm} = \sum_k \sum_l \sum_m U_{mk} A_{kl} (U^\dagger)_{lm} =$$
$$= \sum_k \sum_l \sum_m [(U^\dagger)_{lm} U_{mk}] A_{kl} = \sum_k \sum_l \delta_{lk} A_{kl} = \qquad [5.184]$$
$$= \sum_k A_{kk} = \mathrm{Tr}\,\mathbf{A}.$$

Din [5.184], precum şi din teorema fundamentală de diagonalizare, rezultă că urma unei matrice hermitice este egală cu suma valorilor ei proprii.

Vectorul de stare

Până acum am văzut că funcţiile de undă şi operatorii care apar în mecanica cuantică se pot reprezenta în diferite moduri, toate fiind legate prin transformări unitare. Acest lucru l-a condus pe Dirac să sugereze faptul că starea unui sistem ar putea fi descrisă printr-o mărime mult mai abstractă, numită *vector de stare* şi notată printr-un ket $|\Psi\rangle$. Fiecărui vector de stare i se asociază o mărime conjugată sau bra $\langle\Psi|$, astfel că $\langle\Psi|\Psi\rangle$ este un număr real, reprezentând pătratul unei "lungimi" sau a normei lui $|\Psi\rangle$. Diferitele reprezentări pe care le-am studiat corespund specificării "componentelor" lui $|\Psi\rangle$ în lungul diferitelor direcţii în spaţiul abstract, exact cum vectorii tridimensionali obişnuiţi se pot reprezenta prin componente în lungul oricăror trei direcţii independente. Operatorii hermitici liniari, corespunzând variabilelor dinamice, acţionează asupra vectorilor de stare abstracţi, convertindu-i între ei. În formularea Dirac a teoriei cuantice, relaţiile fundamentale de comutare joacă un rol central, deoarece acestea sunt independente de alegerea bazei. Într-adevăr, principiul suprapunerii împreună cu relaţiile de comutare pentru operatorii de bază (x, y, z) şi (p_x, p_y, p_z) pot fi utilizaţi pentru a determina mărimile fizice, cum sunt valorile probabile sau valorile proprii, fără introducerea unei baze specifice. În cele ce urmează vom ilustra consideraţiile lui Dirac prin obţinerea nivelelor energetice ale unui oscilator armonic liniar.

Oscilatorul armonic liniar revăzut

Să considerăm un oscilator armonic liniar unidimensional al cărui hamiltonian este

$$H = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{1}{2}kx^2 = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \qquad [5.185]$$

cu $\omega = (k/m)^{1/2}$. În secţiunea 4.7 am obţinut valorile proprii şi funcţiile proprii ale acestui hamiltonian, lucrând în reprezentarea de poziţie. Vom găsi acum valorile proprii ale lui H utilizând metoda lui Dirac, care nu face referire la nici o reprezentare particulară.

Să introducem operatorii

$$a_\pm = \mp\frac{i}{\sqrt{2}}\left[\frac{p_x}{(m\hbar\omega)^{1/2}} \pm i\left(\frac{m\omega}{\hbar}\right)^{1/2} x\right]. \qquad [5.186]$$

Deorece p_x şi x sunt operatori hermitici, a_+ şi a_- sunt reciproc adjuncţi: $a_+ = a_-^\dagger$ şi $a_- = a_+^\dagger$. Folosind relaţia de comutare $[x, p_x] = i\hbar$, se verifică imediat (problema 5.12) faptul că a_+ şi a_- stisfac relaţia de comutare

$$[a_-, a_+] = 1. \qquad [5.187]$$

În funcţie de operatorii a_+ şi a_-, hamiltonianul [5.185] poate fi rescris sub formele

$$H = \frac{\hbar\omega}{2}(a_-a_+ + a_+a_-) = \hbar\omega\left(a_-a_+ - \frac{1}{2}\right) = \hbar\omega\left(a_+a_- + \frac{1}{2}\right) = \hbar\omega\left(N + \frac{1}{2}\right) \qquad [5.188]$$

unde

$$N = a_+a_-. \qquad [5.189]$$

În plus, avem

$$[H, a_\pm] = \pm\hbar\omega\, a_\pm \qquad [5.190]$$

Dacă $|E\rangle$ este un vector propriu al lui H, aparţinând valorii proprii E, astfel încât

$$H|E\rangle = E|E\rangle \qquad [5.191]$$

din [5.190] avem că

$$Ha_\pm|E\rangle = (a_\pm H \pm \hbar\omega a_\pm)|E\rangle = (E \pm \hbar\omega)a_\pm|E\rangle. \qquad [5.192]$$

Rezultă, deci, că $a_\pm|E\rangle$ sunt, de asemenea, vectori proprii ai lui H, aparţinând valorilor proprii $E \pm \hbar\omega$. Cum a_+ creşte, iar a_- diminuează valoarea lui E, operatorii a_+ şi a_- se numesc operatori *de creştere* şi respectiv *de scădere*. Întrucât H conţine numai pătratele operatorilor p_x şi x, valoarea medie a lui H în orice stare nu poate fi negativă şi, deci, valorile proprii ale lui H trebuie să fie nenegative. Fie E_0 cea mai mică valoare proprie, iar $|E_0\rangle$ vectorul propriu corespunzător. Trebuie să avem

$$a_-|E_0\rangle = 0 \qquad [5.193]$$

deoarece, în caz contrar, $a_-|E_0\rangle$ ar trebui să fie un vector propriu corespunzător valorii proprii $E_0 - \hbar\omega$, ceea ce contravine ipotezei că E_0 este valoarea proprie minimă. Operând asupra lui [5.193] cu $\hbar\omega a_+$ şi utilizând [5.188] şi [5.189], avem

$$\hbar\omega a_+a_-|E_0\rangle = \hbar\omega N|E_0\rangle = (H - \frac{1}{2}\hbar\omega)|E_0\rangle = 0 \qquad [5.194]$$

din care deducem că valoarea proprie minimă E_0 este dată de $E_0 = \hbar\omega/2$. Folosind [5.192], observăm că prin operări repetate cu a_+ asupra lui $|E_0\rangle$, obţinem secvenţa de vectori

BCU IAŞI - BIBLIOTECA UNIVERSITY LIBRARY

proprii (nenormaţi)

$$\left|E_0\right\rangle, a_+\left|E_0\right\rangle; a_+^2\left|E_0\right\rangle, \ldots \qquad [5.195]$$

vectorul propriu $a_+^n\left|E_0\right\rangle$ corespunzător valorii proprii

$$E_n = (n+\frac{1}{2})\hbar\omega, \qquad n = 0,1,2,\ldots \qquad [5.196]$$

Fie $|E_n\rangle$ vectorul propriu normat corespunzător valorii proprii E_n, iar $|E_{n+1}\rangle$ cel corespunzător valorii proprii E_{n+1}. Din [5.195], avem

$$\left|E_{n+1}\right\rangle = C_{n+1}a_+\left|E_n\right\rangle \qquad [5.197]$$

unde C_{n+1} este un coeficient de normare. Întrucât $\langle E_{n+1}|E_{n+1}\rangle = 1$, iar $a_- = a_+^\dagger$, găsim că

$$\left|C_{n+1}\right|^2\left\langle E_n\left|a_-a_+\right|E_n\right\rangle = 1. \qquad [5.198]$$

Acum, deoarece $a_-a_+ = (H/\hbar\omega) + 1/2$, iar $H|E_n\rangle = E_n|E_n\rangle$, cu $E_n = (n+1/2)\hbar\omega$ şi amintindu-ne că $\langle E_n|E_n\rangle = 1$, avem

$$C_{n+1} = (n+1)^{-1/2} \qquad [5.199]$$

unde l-am considerat pe C_{n+1} ca fiind real. Reprezentarea matriceală a lui H, după setul ortonormat $\{|E_n\rangle\}$, $n = 0, 1, 2,\ldots$, este o matrice diagonală cu elementele $E_n = (n+1/2)\hbar\omega$, iar a lui N este o matrice diagonală cu elemente n. Aceasta înseamnă

$$\mathbf{H} = \hbar\omega\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & \frac{3}{2} & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & \frac{5}{2} & \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \end{pmatrix}, \qquad \mathbf{N} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & 1 & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & 2 & \\ \vdots & & & \vdots \end{pmatrix}. \qquad [5.200]$$

Din [5.197] şi din ortogonalitatea vectorilor proprii corespunzând diferitelor valori proprii, avem

$$\left\langle E_k\left|E_{n+1}\right.\right\rangle = C_{n+1}\left\langle E_k\left|a_+\right|E_n\right\rangle = \delta_{k,n+1} \qquad [5.201]$$

unde indicii k şi n pot lua valorile 0, 1, 2,... Astfel, elementele de matrice ale lui a_+ în reprezentarea $\{|E_n\rangle\}$ sunt

$$(a_+)_{kn} = (n+1)^{1/2}\delta_{k,n+1} \qquad [5.202]$$

unde am folosit [5.199] şi observăm că $\mathbf{a}_+$ este o matrice reală ale cărei elemente nenule sunt cele din diagonala imediat de sub diagonala principală. În plus, deoarece $\mathbf{a}_- = \mathbf{a}_+^\dagger$, iar $\mathbf{a}_+^\dagger$ este o matrice reală, găsim că elementele de matrice ale lui $\mathbf{a}_-$ sunt

$$(a_-)_{kn} = (k+1)^{1/2}\delta_{k+1,n} \qquad [5.203]$$

astfel încât $\mathbf{a}_-$ este o matrice reală ale cărei singure elemente nenule aparţin diagonalei imediat deasupra diagonalei principale. Explicit,

$$a_+ = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & \cdots \\ \sqrt{1} & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & \sqrt{2} & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & \sqrt{3} & \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}, \qquad a_- = \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{1} & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & \sqrt{2} & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{3} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \ddots \end{pmatrix}. \qquad [5.204]$$

B.C.U. "ALEXANDRU IAŞI" FIZICA

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Elementele de matrice ale lui x şi p_x se pot afla imediat, utilizând [5.186] (v. problema 5.14).

5.7 ECUAŢIA SCHRÖDINGER ŞI EVOLUŢIA TEMPORALĂ A UNUI SISTEM

Următorul postulat al mecanicii cuantice se referă la evoluţia temporală a unui sistem cuantic şi poate fi formulat după cum urmează.

Postulatul 7. Evoluţia temporală a funcţiei de undă a unui sistem este determinată de ecuaţia Schrödinger temporală

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\Psi(t) = H\Psi(t) \qquad [5.205]$$

unde H este hamiltonianul, sau operatorul energiei totale a sistemului.

Presupunând că sistemul are un analog clasic, operatorul său hamiltonian se poate obţine prin aplicarea regulii [5.19] în reprezentarea coordonatelor, sau [5.20] în reprezentarea impulsurilor şi efectuând, dacă este necesar, procedura de hermitizare descrisă în secţiunea 3.3.

Ca un prim exemplu, să considerăm un sistem cu N particule fără spin, având masele m_i, coordonatele $\mathbf{r}_i$ şi impulsurile $\mathbf{p}_i$, astfel încât energia sa potenţială $V(\mathbf{r}_1,...,r_n, t)$ depinde doar de poziţiile $\mathbf{r}_i$ şi de timpul t. Operatorul hamiltonian al acestui sistem este dat de

$$H = \sum_{i=1}^{N} \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + V(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_N, t) \qquad [5.206]$$

unde $\mathbf{p}_i = -i\hbar\nabla_i$, dacă se lucrează în reprezentarea poziţiei.

Ca un al doilea exemplu, să considerăm o particulă de masă m şi de sarcină q, mişcându-se într-un câmp electromagnetic descris de un potenţial vector $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ şi de un potenţial scalar $\phi(\mathbf{r}, t)$. Operatorul său hamiltonian este

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - \frac{q}{2m}(\mathbf{A}\cdot\mathbf{p} + \mathbf{p}\cdot\mathbf{A}) + \frac{q^2}{2m}\mathbf{A}^2 + q\phi \qquad [5.207]$$

unde procedura de "hermitizare" a fost aplicată termenului clasic $-(q/m)\mathbf{A}\cdot\mathbf{p}$.

Operatorul de evoluţie

Deoarece ecuaţia lui Schrödinger [5.205] este o ecuaţie diferenţială de ordinul întâi în timp, vectorul de stare $\Psi(t)$ este determinat pentru orice t, odată specificat la un timp dat t_0, arbitrar ales. Prin urmare, putem introduce un operator de evoluţie, astfel încât

$$\Psi(t) = U(t, t_0)\Psi(t_0) \qquad [5.208]$$

cu

$$U(t, t_0) = I. \qquad [5.209]$$

Aplicând de două ori definiţia [5.208], avem

$$U(t, t_0) = U(t, t')U(t', t_0) \qquad [5.210]$$

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

şi

$$U^{-1}(t,t_0) = U(t_0,t) \qquad [5.211]$$

astfel încât operatorul de evoluţie prezintă *proprietatea de grup*.

Înlocuind [5.208] în ecuaţia Schrödinger [5.205], observăm că operatorul de evoluţie satisface ecuaţia

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} U(t,t_0) = HU(t_0,t) \qquad [5.212]$$

supus condiţiei iniţiale [5.209]. Observăm că ecuaţia diferenţială [5.212] împreună cu condiţia iniţială [5.209] pot fi înlocuite prin ecuaţia integrală

$$U(t,t_0) = I - \frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{t} HU(t',t_0)\,dt'. \qquad [5.213]$$

Conservarea probabilităţii impune ca

$$\langle \Psi(t)|\Psi(t)\rangle = \langle \Psi(t_0)|\Psi(t_0)\rangle. \qquad [5.214]$$

Oricum, din [5.208], avem

$$\begin{aligned}\langle \Psi(t)|\Psi(t)\rangle &= \langle U(t,t_0)\Psi(t_0)|U(t,t_0)\Psi(t_0)\rangle = \\ &= \langle \Psi(t_0)|U^{\dagger}(t,t_0)U(t,t_0)|\Psi(t_0)\rangle\end{aligned} \qquad [5.215]$$

din care

$$U^{\dagger}(t,t_0)U(t,t_0) = I. \qquad [5.216a]$$

În acelaşi fel, pornind de la $\langle\Psi(t_0)|\Psi(t_0)\rangle$, obţinem

$$U(t,t_0)\,U^{\dagger}(t,t_0) = I. \qquad [5.216b]$$

astfel încât, din aceste două ecuaţii deducem că $U(t, t_0)$ este un operator *unitar*.

Caracterul unitar al operatorului de evoluţie este evident legat de hermiticitatea hamiltonianului. Putem arăta această legătură prin studierea schimbării induse în operatorul de evoluţie după un timp arbitrar de mic δt. Din [5.212], avem, mai întâi

$$i\hbar[U(t_0+\delta t,t_0) - U(t_0,t_0)] = HU(t_0+\delta t,t_0)\delta t \qquad [5.217]$$

Deci, până la ordinul întâi în δt şi folosind condiţia iniţială [5.209], avem

$$U(t_0+\delta t,t_0) = I - \frac{i}{\hbar}H\delta t. \qquad [5.218]$$

Prin urmare, hamiltonianul H este generatorul unei transformări unitare infinitesimale (v.[5.143]) - de fapt o *translaţie* infinitezimală *în timp* - descrisă de operatorul de evoluţie $U(t_0+\delta t, t_0)$.

Să considerăm cazul particular în care hamiltonianul H este independent de timp. Atunci, o soluţie a lui [5.212], care satisface condiţia iniţială [5.209], este dată de

$$U(t,t_0) = \exp\left[-\frac{i}{\hbar}H(t-t_0)\right] \qquad [5.219]$$

după cum se poate verifica imediat amintindu-ne că o funcţie de un operator poate fi definită prin dezvoltarea sa în serie, astfel încât

BCU IAŞI CENTRU UNIVERSITY LIBRARY

$$\exp\left[-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}H(t-t_0)\right]=\sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{n!}\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\right)^n H^n(t-t_0)^n. \qquad [5.220]$$

Astfel, o soluţie formală a ecuaţiei Schrödinger temporale pentru un hamiltonian H este dată de

$$\Psi(t)=\exp\left[-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}H(t-t_0)\right]\Psi(t_0). \qquad [5.221]$$

De exemplu, să presupunem că avem de a face cu mişcarea unei particule fără structură într-un potenţial independent de timp $V(\mathbf{r})$. Din [5.221] putem scrie funcţia de undă $\Psi(\mathbf{r}, t)$ sub forma

$$\Psi(\mathbf{r},t)=\exp\left[-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}H(t-t_0)\right]\Psi(\mathbf{r},t_0)= \qquad [5.222]$$
$$=\int\exp\left[-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}H(t-t_0)\right]\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\Psi(\mathbf{r}',t_0)\,\mathrm{d}\mathbf{r}'.$$

Acum, conform relaţiei de închidere satisfăcută de funcţiile proprii ale energiei, avem

$$\sum_E\psi_E^*(\mathbf{r}')\psi_E(\mathbf{r})=\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \qquad [5.223]$$

astfel încât putem rescrie [5.222] sub forma

$$\Psi(\mathbf{r},t)=\sum_E\int\exp\left[-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}H(t-t_0)\right]\psi_E^*(\mathbf{r}')\psi_E(\mathbf{r})\Psi(\mathbf{r}',t_0)\,\mathrm{d}\mathbf{r}'. \qquad [5.224]$$

Deoarece $H\psi_E = E\psi_E$, rezultă că

$$\exp\left[-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}H(t-t_0)\right]\psi_E(\mathbf{r})=\exp\left[-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}E(t-t_0)\right]\psi_E(\mathbf{r}) \qquad [5.225]$$

şi, prin urmare, putem rescrie [5.224] ca

$$\Psi(\mathbf{r},t)=\sum_E\left[\int\psi_E^*(\mathbf{r}')\Psi(\mathbf{r}',t_0)\,\mathrm{d}\mathbf{r}'\right]\exp\left[-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}E(t-t_0)\right]\psi_E(\mathbf{r}) \qquad [5.226]$$

în acord cu rezultatul [3.155] obţinut în Cap.3.

Variaţia temporală a valorilor medii

Să considerăm o observabilă A. Valoarea medie $\langle A\rangle$ a acestei observabile în starea Ψ, normată la unitate, este dată de $\langle\Psi|A|\Psi\rangle$. Prin urmare, rata de modificare a acestei valori medii este

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle A\rangle=\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle\Psi|A|\Psi\rangle=$$
$$=\left\langle\frac{\mathrm{d}\Psi}{\mathrm{d}t}\middle|A|\Psi\right\rangle+\langle\Psi|\frac{\mathrm{d}A}{\mathrm{d}t}|\Psi\rangle+\left\langle\Psi|A\middle|\frac{\mathrm{d}\Psi}{\mathrm{d}t}\right\rangle= \qquad [5.227]$$
$$=-(\mathrm{i}\hbar)^{-1}\langle H\Psi|A|\Psi\rangle+\langle\Psi|\frac{\mathrm{d}A}{\mathrm{d}t}|\Psi\rangle+(\mathrm{i}\hbar)^{-1}\langle\Psi|AH|\Psi\rangle$$

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

unde, în scrierea ultimului rând, am utilizat ecuaţia Schrödinger [5.205] şi complex conjugata ei. Cum H este hermitic, primul element de matrice din membrul drept al [5.227] poate fi scris sub forma $\langle\Psi|HA|\Psi\rangle$, astfel încât

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle A\rangle = (\mathrm{i}\hbar)^{-1}\langle[A, H]\rangle + \left\langle\frac{\partial A}{\partial t}\right\rangle \qquad [5.228]$$

unde

$$\langle[A, H]\rangle = \langle\Psi|[A, H]|\Psi\rangle = \langle\Psi|AH - HA|\Psi\rangle \qquad [5.229]$$

şi

$$\left\langle\frac{\partial A}{\partial t}\right\rangle = \left\langle\Psi\left|\frac{\partial A}{\partial t}\right|\Psi\right\rangle. \qquad [5.230]$$

În particular, dacă operatorul A nu depinde explicit de timp (adică, dacă $\partial A / \partial t = 0$), ecuaţia [5.228] se reduce la

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle A\rangle = (\mathrm{i}\hbar)^{-1}\langle[A, H]\rangle \qquad [5.231]$$

Deci, dacă $\partial A / \partial t = 0$ şi operatorul A comută cu H, valoarea sa medie nu variază în timp şi putem spune că *observabila A este o constantă a mişcării.*

Hamiltonianul independent de timp

Ca un exemplu al celor discutate mai înainte, să considerăm un sistem pentru care hamiltonianul este independent de timp ($\partial H / \partial t = 0$). Folosind [5.231] cu $A = H$, observăm că

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle H\rangle = (\mathrm{i}\hbar)^{-1}\langle[H, H]\rangle = 0 \qquad [5.232]$$

astfel încât energia este o constantă a mişcării. Acest lucru este analog cu conservarea energiei pentru sistemele conservative din mecanica clasică.

Fie ψ_E o funcţie proprie hamiltonianului independent de timp H corespunzătoare energiei proprii E. Pentru o stare *staţionară* $\Psi_E = \psi \exp(-\mathrm{i}Et / \hbar)$ şi un operator *independent de timp* A este clar faptul că valoarea medie $\langle\Psi_E|A|\Psi_E\rangle = \langle\psi_E|A|\psi_E\rangle$ nu depinde de timp. Deci, în acest caz, [5.231] se reduce la

$$\langle\psi_E|[A, H]|\psi_E\rangle = 0. \qquad [5.233]$$

Teorema virialului

Aplicăm rezultatul de mai sus unui caz particular al unei particule de masă m, deplasându-se într-un potenţial $V(\mathbf{r})$ astfel încât hamiltonianul este

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{r}). \qquad [5.234]$$

Mai mult, alegem pe A ca operatorul independent de timp $\mathbf{r}\cdot\mathbf{p}$. Atunci, din [5.233], avem

$$\langle\psi_E|[\mathbf{r}\cdot\mathbf{p}, H]|\psi_E\rangle = 0. \qquad [5.235]$$

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Folosind proprietăţile algebrice [5.98] ale comutatorilor, împreună cu relaţiile fundamentale de comutare [5.85] şi faptul că $\mathbf{p} = -i\hbar\nabla$ în reprezentarea coordonatelor, găsim că

$$[\mathbf{r}\cdot\mathbf{p}, H] = \left[\left(xp_x + yp_y + zp_z\right), \frac{1}{2m}\left(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2\right) + V(x,y,z)\right] =$$

$$= \frac{i\hbar}{m}\left(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2\right) - i\hbar\left(x\frac{\partial V}{\partial x} + y\frac{\partial V}{\partial y} + z\frac{\partial V}{\partial z}\right) = \qquad [5.236]$$

$$= 2i\hbar T - i\hbar(\mathbf{r}\cdot\nabla V)$$

unde $T = \mathbf{p}^2 / 2m = -(\hbar^2 / 2m)\nabla^2$ este operatorul energie cinetică. Din [5.235] şi [5.236] deducem, deci, că pentru *o stare staţionară*

$$2\langle T\rangle = \langle \mathbf{r}\cdot\nabla V\rangle \qquad [5.237]$$

care este cunoscută ca *teorema virialului* [5]. Remarcăm faptul că rezultatul [5.237] mai poate fi obţinut prin alegerea operatorului A ca fiind $\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}$ în loc de $\mathbf{r}\cdot\mathbf{p}$. Într-adevăr, diferenţa dintre $\mathbf{r}\cdot\mathbf{p}$ şi $\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}$ este o constantă şi, deci, comută cu H. De asemenea, notăm faptul că dacă potenţialul de interacţiune V are o simetrie sferică şi este proporţional cu r^s, atunci pentru o stare staţionară avem

$$2\langle T\rangle = \left\langle r\frac{\partial V}{\partial r}\right\rangle = s\langle V\rangle. \qquad [5.238]$$

Generalizarea teoremei virialului [5.237] la un sistem de N particule constituie subiectul problemei 5.16.

Ecuaţia Schrödinger pentru un sistem de două corpuri

Ca exemplu al evoluţiei temporale a unui sistem, vom considera cazul a două particule de mase m_1 şi m_2, interacţionând printr-un potenţial independent de timp $V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)$ care depinde doar de coordonata relativă $\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$. Hamiltonianul clasic al sistemului este dat de

$$H = \frac{p_1^2}{2m_1} + \frac{p_2^2}{2m_2} + V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2). \qquad [5.239]$$

Efectuând substituţiile $\mathbf{p}_1 \to -i\hbar\nabla_{\mathbf{r}_1}$ şi $\mathbf{p}_2 \to -i\hbar\nabla_{\mathbf{r}_2}$, obţinem operatorul hamiltonian din mecanica cuantică, iar ecuaţia Schrödinger temporală corespunzătoare se scrie

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2,t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m_1}\nabla_{\mathbf{r}_1}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_2}\nabla_{\mathbf{r}_2}^2 + V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)\right]\Psi(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2,t). \qquad [5.240]$$

Aceasta reprezintă o ecuaţie cu derivate parţiale cu şapte variabile. Cu toate acestea, ca şi în mecanic clasică, problema se poate reduce prin introducerea *coordonatei relative*

---

[5] În mecanica clasică, *virialul* unei particule este definit ca mărimea $-(1/2)\overline{\mathbf{F}\cdot\mathbf{r}}$, unde $\mathbf{F}$ este forţa care acţionează asupra particulei, iar bara reprezintă *media temporală*. Dacă mişcarea este periodică (sau chiar dacă mişcarea nu este periodică, dar coordonatele şi viteza particulei rămân finite), iar $\overline{T}$ reprezintă media temporală a energiei cinetice a particulei, avem

$$\overline{T} = -\frac{1}{2}\overline{\mathbf{F}\cdot\mathbf{r}}$$

iar această relaţie este cunoscută ca *teorema virialului*. Dacă forţa este derivabilă dintr-un potenţial V, teorema virialului devine

$$2\overline{T} = \mathbf{r}\cdot\nabla V$$

care este analogul clasic al relaţiei [5.237].

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2 \qquad [5.241]$$

şi a vectorului

$$\mathbf{R} = \frac{m_1\mathbf{r}_1 + m_2\mathbf{r}_2}{m_1 + m_2} \qquad [5.242]$$

care determină poziţia *centrului de masă* (CM) al sistemului. Efectuând schimbarea de variabile din coordonatele $(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ în noile coordonate $(\mathbf{r}, \mathbf{R})$, printr-un calcul simplu (problema 5.18), găsim că

$$-\frac{\hbar^2}{2m_1}\nabla^2_{\mathbf{r}_1} - \frac{\hbar^2}{2m_2}\nabla^2_{\mathbf{r}_2} = -\frac{\hbar^2}{2M}\nabla^2_{\mathbf{R}} - \frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2_{\mathbf{r}} \qquad [5.243]$$

unde

$$M = m_1 + m_2 \qquad [5.244]$$

este *masa totală* a sistemului şi

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \qquad [5.245]$$

este *masa redusă* a celor două particule. Prin urmare, ecuaţia Schrödinger [5.240] devine

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2M}\nabla^2_{\mathbf{R}} - \frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2_{\mathbf{r}} + V(\mathbf{r})\right]\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t). \qquad [5.246]$$

Această ecuaţie poate fi obţinută, de asemenea, prin introducerea *impulsului relativ*

$$\mathbf{p} = \frac{m_2\mathbf{p}_1 - m_1\mathbf{p}_2}{m_1 + m_2} \qquad [5.247]$$

împreună cu *impulsul total*

$$\mathbf{P} = \mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2 . \qquad [5.248]$$

Deoarece

$$\frac{\mathbf{p}_1^2}{2m_1} + \frac{\mathbf{p}_2^2}{2m_2} = \frac{\mathbf{P}^2}{2M} + \frac{\mathbf{p}^2}{2\mu} \qquad [5.249]$$

hamiltonianul clasic [5.239] se mai poate scrie

$$H = \frac{\mathbf{P}^2}{2M} + \frac{\mathbf{p}^2}{2\mu} + V(\mathbf{r}) \qquad [5.250]$$

Efectuând în [5.250] substituţiile $\mathbf{P} \to -i\hbar\nabla_{\mathbf{R}}$ şi $\mathbf{p} \to -i\hbar\nabla_{\mathbf{r}}$, obţinem operatorul hamiltonian din mecanica cuantică

$$H = -\frac{\hbar^2}{2M}\nabla^2_{\mathbf{R}} - \frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2_{\mathbf{r}} + V(\mathbf{r}) \qquad [5.251]$$

conducând la ecuaţia Schrödinger [5.246].

Acum pot fi făcute două separări în ecuaţia [5.246]. Mai întâi dependenţa temporală poate fi separată ca în secţiunea 3.5, deoarece potenţialul $V(\mathbf{r})$ este independent de timp. În al doilea rând, partea spaţială a funcţiei de undă $\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t)$ poate fi separată într-un produs de funcţii de coordonata centrului de masă $\mathbf{R}$ şi de coordonata relativă $\mathbf{r}$. Astfel, ecuaţia Schrödinger [5.246] admite soluţii de forma

$$\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t) = \Phi(\mathbf{R})\,\psi(\mathbf{r})\exp\left[-i(E_{CM} + E)\,t/\hbar\right] \qquad [5.252]$$

unde funcţiile $\Phi(\mathbf{R})$ şi $\psi(\mathbf{r})$ satisfac, respectiv, ecuaţiile

$$-\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_{\mathrm{R}}^2\Phi(\mathbf{R}) = E_{\mathrm{CM}}\Phi(\mathbf{R}) \qquad [5.253]$$

şi

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_{\mathrm{r}}^2 + V(\mathbf{r})\right]\psi(\mathbf{r}) = E\,\psi(\mathbf{r}) \qquad [5.254]$$

Observăm că ecuaţia [5.253] este o ecuaţie Schrödinger atemporală care descrie centrul de masă ca o particulă liberă de masă M şi energie E_{CM}. A doua ecuaţie Schrödinger atemporală [5.254] descrie mişcarea relativă a celor două particule; ea este aceeaşi cu ecuaţia corespunzătoare mişcării unei particule având masa redusă μ într-un potenţial $V(\mathbf{r})$. Evident, energia totală a sistemului este

$$E_{\mathrm{tot}} = E_{\mathrm{CM}} + E. \qquad [5.255]$$

Prin urmare, am "decuplat" problema originală a două corpuri în două probleme a câte un singur corp: problema particulei libere (centrul de masă) şi cea a unei singure particule de masă redusă μ într-un potenţial $V(\mathbf{r})$. Remarcăm faptul că dacă alegem să lucrăm în sistemul CM al celor două particule, nu avem nevoie de mişcarea centrului de masă, coordonatele acestuia fiind eliminate.

5.8 FORMULĂRILE SCHRÖDINGER ŞI HEISENBERG

Deşi există multe reprezentări ale funcţiilor de undă şi ale observabilelor legate prin transformări unitare, este util să distingem anumite clase de reprezentări, numite *formulări* (sau *descrieri* - n.t), care diferă în modul în care este tratată evoluţia în timp a sistemului.

Formularea Schrödinger, utilizată până acum, este una în care operatorii (fie sub formă diferenţială, fie sub cea matriceală) reprezentând variabilele de poziţie sau impuls, $\mathbf{r}_i$ şi $\mathbf{p}_i$, sunt independenţi de timp. În această formulare, evoluţia în timp a sistemului este determinată printr-o funcţie de undă dependentă de timp $\Psi(t)$ care satisface ecuaţia Schrödinger [5.205]. În conformitate cu [5.208], funcţia de undă $\Psi(t)$ este corelată cu valoarea sa la momentul t_0 prin efectuarea transformării unitare $\Psi(t) = U(t, t_0)\Psi(t_0)$, unde $U(t, t_0)$ este operatorul de evoluţie. Dependenţa de timp a valorilor medii ale operatorilor fundamentali *independenţi de timp* $\mathbf{r}_i$ şi $\mathbf{p}_i$ este dată de [5.231]. Pe de altă parte, rata de modificare a valorii medii a unui operator care depinde explicit de timp (cum ar fi potenţialul) temporal $V(\mathbf{r}, t)$ este determinat cu ajutorul ecuaţiei [5.228].

Formularea Heisenberg se obţine din formularea Schrödinger prin aplicarea operatorului unitar $U^{\dagger}(t, t_0) = U(t_0, t)$ asupra funcţiei de undă $\Psi(t)$. Funcţia de undă rezultată este funcţia de undă Heisenberg (sau funcţia de stare) Ψ_H, astfel încât

$$\Psi_H = U^{\dagger}(t, t_0)\Psi(t) = U(t_0, t)\Psi(t) = \Psi(t_0). \qquad [5.256]$$

Astfel, în formularea Heisenberg, funcţia de undă Ψ_H este *independentă de timp* şi coincide, la un moment particular fixat, cu funcţia de undă Schrödinger $\Psi(t_0)$. Folosind [5.256] şi [5.125], observăm că dacă A este un operator în formularea Schrödinger, iar A_H operatorul corespunzător în formularea Heisenberg, avem

$$A_H(t) = U^{\dagger}(t, t_0)AU(t, t_0) = U(t_0, t)AU^{\dagger}(t_0, t) \qquad [5.257]$$

şi notăm faptul că $A_H(t)$ este dependent de timp, chiar dacă A nu depinde de timp.

BCU CLUJ-NAPOCA UNIVERSITY LIBRARY

Variaţia temporală a lui $A_H(t)$ poate fi determinată după cum urmează. Scriind $U \equiv U(t_0, t)$, din [5.257] avem mai întâi

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} A_H(t) = \frac{\partial U}{\partial t} A U^\dagger + U \frac{\partial A}{\partial t} U^\dagger + U A \frac{\partial U^\dagger}{\partial t}. \qquad [5.258]$$

Utilizând [5.212] şi faptul că H este hermitic, iar U este unitar, găsim că

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} A_H(t) = (\mathrm{i}\hbar)^{-1}(-UHAU^\dagger + UAHU^\dagger) + U \frac{\partial A}{\partial t} U^\dagger =$$

$$= (\mathrm{i}\hbar)^{-1}(-UHU^\dagger UAU^\dagger + UAU^\dagger UHU^\dagger) + U \frac{\partial A}{\partial t} U^\dagger. \qquad [5.259]$$

Definind operatorii Heisenberg

$$H_H = UHU^\dagger \qquad [5.260]$$

şi

$$\left(\frac{\partial A}{\partial t}\right)_H = U \frac{\partial A}{\partial t} U^\dagger \qquad [5.261]$$

obţinem

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} A_H(t) = (\mathrm{i}\hbar)^{-1}\left[A_H, H_H\right] + \left(\frac{\partial A}{\partial t}\right)_H \qquad [5.262]$$

care reprezintă *ecuaţia de mişcare Heinsenberg* pentru operatorul A_H.

Ca exemplu, să considerăm cazul componentelor x ale poziţiei şi impulsului unei particule, x şi p_x. Întrucât aceşti operatori sunt independenţi de timp în formularea Schrödinger ($\partial x / \partial t = \partial p_x / \partial t = 0$) din [5.261] şi [5.262] observăm că

$$\frac{\mathrm{d}x_H}{\mathrm{d}t} = (\mathrm{i}\hbar)^{-1}\left[x_H, H_H\right] \qquad [5.263a]$$

şi

$$\frac{\mathrm{d}(p_x)_H}{\mathrm{d}t} = (\mathrm{i}\hbar)^{-1}\left[(p_x)_H, H_H\right]. \qquad [5.263b]$$

Folosind faptul că relaţiile fundamentale de comutare [5.85] rămân neschimbate prin transformări unitare, împreună cu rezultatele problemei 5.7, avem

$$\frac{\mathrm{d}x_H}{\mathrm{d}t} = \frac{\partial H_H}{\partial (p_x)_H} \qquad [5.264a]$$

şi

$$\frac{\mathrm{d}(p_x)_H}{\mathrm{d}t} = -\frac{\partial H_H}{\partial x_H} \qquad [5.264b]$$

care sunt formal identice cu ecuaţiile canonice Hamilton din mecanica clasică. Astfel, observăm că formularea Heisenberg corespunde unei formulări a dinamicii cuantice care este formal apropiată de mecanica clasică.

Este evident faptul că deoarece formulările Schrödinger şi Heisenberg sunt legate printr-o transformare unitară, toate mărimile fizice, cum ar fi valorile proprii şi valorile medii ale observabilelor, sunt identice când sunt calculate în oricare dintre formulări.

BUCUREŞTI \ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

De remarcat că, dacă operatorul hamiltonian H din formularea Schrödinger este *independent de timp*, operatorul de evoluţie în acea formulare este dat de [5.219]. Atunci, funcţia de undă Heisenberg Ψ_H este corelată cu funcţia de undă Schrödinger prin

$$\Psi_H \equiv \Psi(t_0) = \exp\left[\frac{i}{\hbar} H(t - t_0)\right]\Psi(t) \qquad [5.265]$$

iar din [5.260] observăm că $H_H = H$.

Uneori este util să definim alte descrieri în care o transformare unitară se aplică funcăiei de undă Schrodinger $\Psi(t)$ folosind nu întregul hamiltonian H, ca în [5.265], ci numai o parte a sa. Asemenea descrieri se numesc *formulări de interacţie*.

5.9 PRINCIPII DE SIMETRIE ŞI LEGI DE CONSERVARE

În această secţiune vom discuta legătura dintre principiile de simetrie şi legile de conservare. Operaţiile de simetrie cu care avem de a face sunt transformări ale variabilelor dinamice care păstrează invariant operatorul hamiltonian independent de timp al unui *sistem izolat*. Vom arăta că pentru fiecare operaţie care păstrează invariant hamiltonianul există o variabilă dinamică corespunzătoare care este o constantă a mişcării şi se conservă.

Transformări spaţiale şi conservarea impulsului

Să începem prin analiza legăturii dintre proprietăţile de translaţie ale unui sistem şi conservarea impulsului. Vom face presupunerea fundamentală că proprietăţile fizice ale unui sistem fizic *izolat* nu pot fi alterate printr-o translaţie a sistemului cu o cantitate arbitrară a. Evident, o astfel de translaţie are acelaşi efect ca şi una în care sistemul este neperturbat, dar originea coordonatelor este deplasată cu cantitatea $-\mathbf{a}$ [6]. Astfel, noul vector de poziţie al unui punct, $\mathbf{r}'$, este legat de cel vechi, $\mathbf{r}$, prin relaţia

$$\mathbf{r}' = T(\mathbf{a})\mathbf{r} \equiv \mathbf{r} + \mathbf{a} \qquad [5.266]$$

unde $T(\mathbf{a})$ este operatorul care efectuează transformarea. Translaţia inversă $T^{-1}(\mathbf{a})$ se defineşte prin

$$\mathbf{r} = T^{-1}(\mathbf{a})\mathbf{r}' \equiv \mathbf{r}' - \mathbf{a} \qquad [5.267]$$

Să considerăm acum cazul simplu al unui sistem, constând dintr-o singură particulă, descris la un moment dat t_0 de o funcţie de undă spaţială $\psi(\mathbf{r}) \equiv \Psi(\mathbf{r}, t_0)$. Fie ca sistemul, după ce a fost translatat cu cantitatea $\mathbf{a}$, să fie descris printr-o funcţie de undă $\psi'(\mathbf{r})$. Cele două funcţii de undă $\psi(\mathbf{r})$ şi $\psi'(\mathbf{r})$ pot fi corelate printr-un operator $U_T(\mathbf{a})$ definit astfel încât

$$\psi'(\mathbf{r}) = U_T(\mathbf{a})\psi(\mathbf{r}). \qquad [5.268]$$

Deoarece această translaţie activă a sistemului cu o cantitate $\mathbf{a}$ este echivalentă cu o deplasare a originii coordonatelor cu $-\mathbf{a}$, este clar că

$$\psi'(\mathbf{r} + \mathbf{a}) = \psi'(T\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r}) \qquad [5.269]$$

sau, altfel,

$$\psi'(\mathbf{r}) = U_T(\mathbf{a})\psi(\mathbf{r}) = \psi(T^{-1}\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r} - \mathbf{a}). \qquad [5.270]$$

[6] Transformările în care sistemul este deplasat în raport cu un sistem de coordonate particular se spune că sunt transformări "active". Pe de altă parte, dacă sistemul este considerat fix, iar sistemul de coordonate este deplasat, transformările se spun că sunt "pasive".

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Întrucât proprietăţile fizice ale sistemului nu pot fi alterate prin această transformare, $U_T(\mathbf{a})$ trebuie să fie un *operator unitar* (v.secţiunea 5.5). Forma explicită a lui $U_T(\mathbf{a})$ poate fi determinată, considerând mai întâi efectul unei *translaţii infinitesimale* $\delta\mathbf{a}$ asupra funcţiei de undă. Utilizând [5.270] şi păstrând termenii până la ordinul întâi în $\delta\mathbf{a}$, avem

$$\begin{aligned}\psi'(\mathbf{r}) &= \psi(\mathbf{r} - \delta\mathbf{a}) = \\ &= \psi(\mathbf{r}) - \delta a_x \frac{\partial\psi(\mathbf{r})}{\partial x} - \delta a_y \frac{\partial\psi(\mathbf{r})}{\partial y} - \delta a_z \frac{\partial\psi(\mathbf{r})}{\partial z} = \\ &= (I - \delta\mathbf{a}\cdot\nabla)\psi(\mathbf{r}).\end{aligned} \qquad [5.271]$$

Comparând [5.271] cu [5.270], observăm că operatorul de translaţie unitară infinitesimală este

$$U_T(\delta\mathbf{a}) = I - \delta\mathbf{a}\cdot\nabla = I - \frac{\mathrm{i}}{\hbar}\delta\mathbf{a}\cdot\mathbf{p}_{op} \qquad [5.272]$$

unde $\mathbf{p}_{op} = -\mathrm{i}\hbar\nabla$ este operatorul impuls al particulei, în reprezentarea coordonatelor. Astfel, observăm că operatorul impuls $\mathbf{p}_{op}$ este generatorul unor translaţii infinitesimale.

O translaţie finită poate fi obţinută prin efectuarea succesivă de translaţii infinitesimale, în paşi egali cu $\delta\mathbf{a}$. Să scriem $\delta\mathbf{a} = \mathbf{a}/n$, unde n este un întreg şi să trecem la limită, $n \to \infty$. În acest caz, avem

$$\begin{aligned}U_T(\mathbf{a}) &= \lim_{n\to\infty}\left(I - \frac{\mathrm{i}}{\hbar}\frac{\mathbf{a}\cdot\mathbf{p}_{op}}{n}\right)^n = \\ &= \exp\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\mathbf{a}\cdot\mathbf{p}_{op}\right).\end{aligned} \qquad [5.273]$$

Dacă funcţia de undă $\psi(\mathbf{r})$ este o stare proprie a operatorului impuls corespunzător unei valori proprii $\mathbf{p}$

$$\mathbf{p}_{op}\psi = \mathbf{p}\psi \qquad [5.274]$$

rezultă că

$$U_T(\mathbf{a}) = \exp\left(I - \frac{\mathrm{i}}{\hbar}\mathbf{a}\cdot\mathbf{p}\right)\psi. \qquad [5.275]$$

Astfel, acţiunea lui $U_T(\mathbf{a})$ constă în aceea de a altera pe ψ printr-un factor de fază care, evident, nu modifică starea sistemului. Invers, observăm că dacă starea unui sistem este nealterată printr-o translaţie, aceasta reprezintă o stare proprie a operatorului impuls.

Aceste rezultate pot fi imediat generalizate pentru un sistem de N particule. În acest caz, operatorul de translaţie unitară infinitesimală este dat de

$$U_T(\delta\mathbf{a}) = I - \frac{\mathrm{i}}{\hbar}\delta\mathbf{a}\cdot\mathbf{P}_{op} \qquad [5.276]$$

unde generatorul transformării, $\mathbf{P}_{op}$, este operatorul impuls total

$$\mathbf{P}_{op} = (\mathbf{p}_1)_{op} + (\mathbf{p}_2)_{op} + \ldots + (\mathbf{p}_N)_{op}. \qquad [5.277]$$

La fel, operatorul unitar corespunzător unei translaţii finite, pentru un sistem de N particule, este dat de

$$U_T(\mathbf{a}) = \exp\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\mathbf{a}\cdot\mathbf{P}_{op}\right). \qquad [5.278]$$

BCU IAŞI - CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Cum hamiltonianul H al unui sistem izolat este invariant la orice translaţie, rezultă că

$$H' = U_T(\mathbf{a})HU_T^\dagger(\mathbf{a}) = H. \qquad [5.279]$$

În particular, pentru translaţie infinitesimală $\delta\mathbf{a}$, din [5.276] avem

$$U_T(\delta\mathbf{a})HU_T^\dagger(\delta\mathbf{a}) = H - \frac{\mathrm{i}}{\hbar}\delta\mathbf{a}\cdot\left[\mathbf{P}_{op}, H\right] \qquad [5.280]$$

şi, prin urmare, prin compararea lui [5.280] cu [5.279], găsim că

$$\left[\mathbf{P}_{op}, H\right] = 0 \qquad [5.281]$$

astfel încât impulsul total este o constantă a mişcării (v.[5.231]). Astfel, observăm că *din invarianţa hamiltonianului unui sistem izolat la translaţii rezultă conservarea impulsului total.*

Legile de conservare şi transformări de simetrie continue

Discuţia anterioară poate fi imediat generalizată la orice transformare de simetrie continuă. Fie H hamiltonianul unui sistem izolat, invariabil la o transformare de simetrie S. Dacă U_S este operatorul unitar care efectuează această transformare, acţiunea sa asupra funcţiei de undă Ψ a sistemului este dată de

$$\Psi' = U_S\Psi. \qquad [5.282]$$

Fie A o observabilă şi A' transformata sa prin operaţia de simetrie. Întrucât valoarea medie a măsurătorilor lui A' efectuate asupra sistemului în starea dinamică Ψ' trebuie să fie egală cu valoarea medie a măsurărilor lui A efectuate asupra sistemului în starea dinamică Ψ, trebuie să avem

$$\langle\Psi|A|\Psi\rangle = \langle\Psi'|A'|\Psi'\rangle = \langle U_S\Psi|A'|U_S\Psi\rangle \qquad [5.283]$$

astfel încât

$$A' = U_S A U_S^\dagger; \qquad A = U_S^\dagger A' U_S. \qquad [5.284]$$

În particular, deoarece hamiltonianul H est invariant la operaţia de simetrie S,

$$H' = U_S H U_S^\dagger = H. \qquad [5.285]$$

Dacă transformarea de simetrie este una continuă, orice operator U_S poate fi exprimat ca un produs de operatori $U_{\delta S}$ corespunzători transformărilor de simetrie infinitesimale, astfel încât

$$U_{\delta S}(\varepsilon) = I + \mathrm{i}\varepsilon F_S \qquad [5.286]$$

unde ε este un parametru real, arbitrar de mic, iar F_S, generatorul transformării unitare infinitesimale, este un operator hermitic. Până la ordinul întâi în ε, avem

$$H' = U_{\delta S}(\varepsilon)HU_{\delta S}^\dagger(\varepsilon) = H + \mathrm{i}\varepsilon\left[F_S, H\right]. \qquad [5.287]$$

Comparând [5.287] cu [5.285], observăm că

$$\left[F_S, H\right] = 0 \qquad [5.288]$$

iar din [5.231] rezultă că dacă F_S este independentă de timp, valoarea sa medie $\langle F_S\rangle$ nu va varia în timp, astfel încât F_S este o constantă a mişcării.

Ecuaţia [5.288] generalizează rezultatul [5.281], obţinut pentru translaţii spaţiale, la orice transformare de simetrie continuă. În Cap.6 vom examina cazul rotaţiilor

BCU IAŞI CENTRALA UNIVERSITARĂ LIBRARY

şi vom arăta că *conservarea momentului cinetic al unui sistem izolat este consecinţa invarianţei hamiltonianului său la rotaţii*. Aici, vom considera pe scurt *translaţiile în timp*, care, aşa cum am văzut în secţiunea 5.7, sunt efectuate pentru un hamiltonian independent de timp prin operatorul de evoluţie

$$U(t,t_0) = \exp\left[-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}H(t-t_0)\right]. \qquad [5.289]$$

Generatorul transformării infinetisimale corespunzătoare este hamiltonianul H şi cum H comută cu el însuşi rezultă că, dacă H este independent de timp, energia se conservă. Astfel, *conservarea energiei unui sistem izolat este o consecinţă a invarianţei hamiltonianului său în raport cu translaţiile temporale.*

Reflexia spaţială şi conservarea parităţii

Până acum am discutat transformările de simetrie continue. Acum ne vom îndrepta atenţia noastră spre o transformare de simetrie *discretă*: *reflexia* faţă de originea O a sistemului de coordonate. De altfel, această operaţie mai este cunoscută şi ca operaţia de *inversie* sau de *paritate*. Corespunzător unei astfel de operaţii, există un operator unitar, de obicei notat prin $\mathscr{P}$ şi numit operatorul de paritate. Acesta este definit astfel, încât pentru funcţia de undă $\psi(\mathbf{r})$ a unei particule, avem

$$\mathscr{P}\psi(\mathbf{r}) = \psi(-\mathbf{r}) \qquad [5.290a]$$

iar pentru mai multe particule,

$$\mathscr{P}\psi(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2,\ldots,\mathbf{r}_N) = \psi(-\mathbf{r}_1,-\mathbf{r}_2,\ldots,-\mathbf{r}_N) \qquad [5.290b]$$

Operatorul de paritate $\mathscr{P}$ este hermitic ($\mathscr{P}^\dagger = \mathscr{P}$) deoarece pentru oricare dintre funcţiile $\psi(\mathbf{r})$ şi $\phi(\mathbf{r})$, avem

$$\int \phi^*(\mathbf{r})\mathscr{P}\psi(\mathbf{r})\,\mathrm{d}\mathbf{r} = \int \phi^*(\mathbf{r})\psi(-\mathbf{r})\,\mathrm{d}\mathbf{r} = \int \phi^*(-\mathbf{r})\psi(\mathbf{r})\,\mathrm{d}\mathbf{r} = \int [\mathscr{P}\phi(\mathbf{r})]^*\,\psi(\mathbf{r})\,\mathrm{d}\mathbf{r} \qquad [5.291]$$

iar generalizarea pentru funcţiile de undă a mai multor particule este evidentă.

Din definiţia [5.290] rezultă că

$$\mathscr{P}^2 = I \qquad [5.292]$$

astfel încât valorile proprii ale lui $\mathscr{P}$ sunt +1 sau −1, iar stările proprii corespunzătoare se zice că sunt *pare* sau *impare*. Astfel, dacă $\psi_+(\mathbf{r})$ este o stare proprie pară a lui $\mathscr{P}$ şi $\psi_-(\mathbf{r})$ este o stare proprie impară, avem

$$\mathscr{P}\psi_+(\mathbf{r}) = \psi_+(-\mathbf{r}) = \psi_+(\mathbf{r}) \qquad [5.293a]$$

şi

$$\mathscr{P}\psi_-(\mathbf{r}) = \psi_-(-\mathbf{r}) = -\psi_-(\mathbf{r}). \qquad [5.293b]$$

Să observăm că

$$\int \psi_+^*(\mathbf{r})\,\psi_-(\mathbf{r})\,\mathrm{d}\mathbf{r} = \int \psi_+^*(-\mathbf{r})\,\psi_-(-\mathbf{r})\,\mathrm{d}\mathbf{r} = -\int \psi_+^*(\mathbf{r})\,\psi_-(\mathbf{r})\,\mathrm{d}\mathbf{r}. \qquad [5.294]$$

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

De aici,

$$\int \psi_+^*(\mathbf{r})\,\psi_-(\mathbf{r})\,d\mathbf{r} = 0 \qquad [5.295]$$

astfel încât stările proprii $\psi_+(\mathbf{r})$ şi $\psi_-(\mathbf{r})$ sunt ortogonale, în concordanţă cu faptul că acestea aparţin diferitelor valori proprii ale lui $\mathcal{P}$. De asemenea, ele formează un set complet, deoarece orice funcţie poate fi scrisă sub forma

$$\psi(\mathbf{r}) = \psi_+(\mathbf{r}) + \psi_-(\mathbf{r}) \qquad [5.296]$$

unde

$$\psi_+(\mathbf{r}) = \frac{1}{2}[\psi(\mathbf{r}) + \psi(-\mathbf{r})] \qquad [5.297]$$

este evident pară, în timp ce

$$\psi_-(\mathbf{r}) = \frac{1}{2}[\psi(\mathbf{r}) - \psi(-\mathbf{r})] \qquad [5.298]$$

este impară. Din nou, generalizarea la un sistem de N particule este evidentă.

Acţiunea operatorului de paritate $\mathcal{P}$ asupra observabilelor $\mathbf{r}$ şi $\mathbf{p}_{op}$ este dată de

$$\mathcal{P}\mathbf{r}\mathcal{P}^\dagger = -\mathbf{r} \qquad [5.299]$$

şi

$$\mathcal{P}\mathbf{p}_{op}\mathcal{P}^\dagger = -\mathbf{p}_{op} \qquad [5.300]$$

şi reamintim că $\mathcal{P}^\dagger = \mathcal{P}$.

Operaţia de paritate este echivalentă transformării unui sistem de coordonate dextrogir într-unul levogir. Din discuţia noastră generală, ştim că dacă operatorul de paritate comută cu hamiltonianul sistemului, atunci paritatea se conservă şi se pot forma stări proprii ale hamiltonianului, precum şi ale operatorului de paritate. Dacă neglijăm interacţia nucleară slabă (care este responsabilă, de exemplu, pentru cazul dezintegrării β), operatorul de paritate comută cu hamiltonienii sistemelor atomic şi nuclear

$$[\mathcal{P}, H] = 0 \qquad [5.301]$$

şi paritatea se conservă.

Invarianţa la inversia temporală

O a doua transformare discretă importantă este cea de inversie temporală, $t \to -t$. Înainte de a examina efectul acestei transformări în mecanica cuantică, este instructiv să ne amintim cum apare invarianţa la inversia temporală în mecanica clasică. În acest scop, vom porni de la legea de mişcare a lui Newton pentru un punct material

$$m\frac{d^2\mathbf{r}}{dt^2} = \mathbf{F} \qquad [5.302]$$

şi presupunem că numai forţa $\mathbf{F}$ depinde explicit de coordonate. Atunci, deoarece ecuaţiile Newton sunt de ordinul doi în t, putem asocia fiecărei soluţii $\mathbf{r}(t)$ a ecuaţiei [5.302] o altă soluţie

$$\mathbf{r}'(t) = \mathbf{r}'(-t). \qquad [5.303]$$

Corespondenţa dintre cele două soluţii este ilustrată în fig.5.1. Remarcăm faptul că poziţia particulei la momentul t_0, în cazul (a), este aceeaşi cu poziţia particulei

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

la momentul $-t_0$, în cazul (b), în timp ce vitezele (şi, deci, impulsurile) sunt inversate. Într-adevăr

$$\mathbf{v}'(t_0)=\left[\frac{\mathrm{d}\mathbf{r}'(t)}{\mathrm{d}t}\right]_{t=t_0}=-\left[\frac{\mathrm{d}\mathbf{r}'(-t)}{\mathrm{d}(-t)}\right]_{t=t_0}=-\left[\frac{\mathrm{d}\mathbf{r}(t')}{\mathrm{d}t'}\right]_{t'=-t_0}=-\mathbf{v}(-t_0). \qquad [5.304]$$

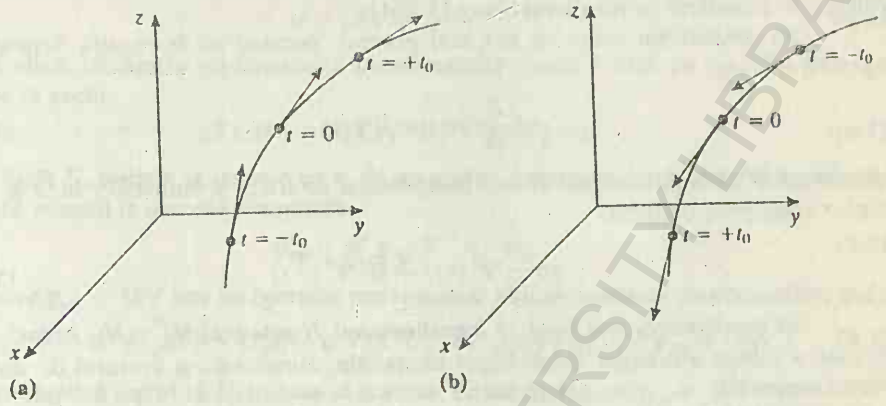


Fig.5.1 Două traiectorii clasice (a) şi (b) corelate prin inversie temporală.

Să analizăm acum efectul inversiei temporale $t \to -t$ în mecanica cuantică. Vom începe prin considerarea cazului unei particule fără spin, de masă m, mişcându-se într-un potenţial $V(\mathbf{r})$. Ecuaţia Schrödinger temporală corespunzătoare se scrie

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\mathbf{r},t)=\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(\mathbf{r})\right]\Psi(\mathbf{r},t). \qquad [5.305]$$

Schimbând t în $-t$, obţinem

$$-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\mathbf{r},-t)=\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(\mathbf{r})\right]\Psi(\mathbf{r},-t) \qquad [5.306]$$

şi observăm că, prin considerarea complex conjugatei, putem restabili forma ecuaţiei originale [5.305]:

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi^*(\mathbf{r},-t)=\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(\mathbf{r})\right]\Psi^*(\mathbf{r},-t). \qquad [5.307]$$

Rezultă că dacă $\Psi(\mathbf{r}, t)$ este o soluţie a ecuaţiei Schrödinger temporale [5.305], atunci este soluţie şi funcţia de undă "inversată temporal"

$$\Psi'(\mathbf{r},t)=\Psi^*(\mathbf{r},-t). \qquad [5.308]$$

Trebuie notat că acest rezultat depinde de alegerea reprezentării. De pildă, dacă scriem (v.[2.60])

$$\Psi(\mathbf{r},t)=(2\pi\hbar)^{-3/2}\int \mathrm{e}^{\mathrm{i}\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar}\Phi(\mathbf{p},t)\,\mathrm{d}\mathbf{p} \qquad [5.309]$$

şi

$$\Psi'(\mathbf{r},t)=(2\pi\hbar)^{-3/2}\int \mathrm{e}^{\mathrm{i}\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar}\Phi'(\mathbf{p},t)\,\mathrm{d}\mathbf{p} \qquad [5.310]$$

BCU INSTITUTE CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

din [5.308] observăm că funcţiile de undă $\Phi(\mathbf{p}, t)$ şi $\Phi'(\mathbf{p}, t)$, din spaţiul impulsurilor, sunt corelate prin

$$\Phi'(\mathbf{p}, t) = \Phi^*(-\mathbf{p}, -t). \qquad [5.311]$$

Astfel, în reprezentarea impusurilor, când schimbăm t în $-t$, nu este suficient să luăm doar complex conjugata funcţiei de undă, ci trebuie să-l schimbăm şi pe $\mathbf{p}$ în $-\mathbf{p}$. Acest ultim rezultat este consistent cu rezultatul clasic [5.304].

Să considerăm acum un caz mai general, pornind de la ecuaţia Schrödinger temporală

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\Psi(t) = H\Psi(t) \qquad [5.312]$$

şi presupunând că hamiltonianul H este independent de timp. Schimbând t în $-t$ şi luând complex conjugata, obţinem

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\Psi^*(-t) = H^*\Psi^*(-t). \qquad [5.313]$$

Să presupunem mai întâi că hamiltonianul H este real ($H^* = H$). Atunci, dacă $\Psi(t)$ este o soluţie a ecuaţiei Schrödinger temporale, atunci este şi vectorul de stare cu inversie temporală

$$\Psi'(t) = \Psi^*(-t) = K\Psi(-t). \qquad [5.314]$$

Aici K desemnează operatorul de complex conjugare. Remarcăm faptul că acest operator este antiunitar [7], deci $K^2 = I$ sau $K = K^\dagger$.

Cu toate acestea, în general, H nu este real. În acest caz presupunem că există un operator unitar U_τ [8], astfel încât

$$U_\tau H^* U_\tau^\dagger = H. \qquad [5.315]$$

Evident, când H este real, acest operator U_τ ar trebui să se reducă la operatorul unitate I. Aplicând U_τ în ambii membri ai ecuaţiei [5.313] şi folosind [5.315], găsim că

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} U_\tau \Psi^*(-t) = H U_\tau \Psi^*(-t). \qquad [5.316]$$

Deci, dacă $\Psi(t)$ este o soluţie a ecuaţiei Schrödinger, tot o soluţie este şi

$$\Psi'(t) = U_\tau \Psi^*(-t) = U_\tau K \Psi(-t) = \mathscr{T}\Psi(-t) \qquad [5.317]$$

unde

$$\mathscr{T} = U_\tau K \qquad [5.318]$$

este *operatorul de inversie temporală*. Prin analogie cu discuţia noastră anterioară, îl vom numi pe $\Psi'(t)$ vector de stare inversat temporal corespunzător lui $\Psi(t)$. Remarcăm faptul că, deoarece K este antiunitar şi U_τ este unitar, operatorul de inversie temporală $\mathscr{T}$ este antiunitar.

---

[7] Un operator A se spune că este *antiliniar* dacă

$$A(c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2) = c_1^*(A\Psi_1) + c_2^*(A\Psi_2)$$

unde Ψ_1 şi Ψ_2 sunt două funcţii, iar c_1 şi c_2 sunt constante complexe. Un operator *antiunitar* K este antiliniar şi, în plus, satisface relaţia

$$KK^\dagger = K^\dagger K = I.$$

[8] Condiţia ca U_τ să fie un operator unitar este impusă de cerinţa de conservare a normării vectorului de stare.

BUJIAS CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Am văzut mai sus că atunci când hamiltonianul H este real, operatorul U_τ se reduce la operatorul unitate, astfel încât, în acest caz, operatorul $\mathscr{T}$ este chiar operatorul K de conjugare complexă. Când $H^* \neq H$, obținerea lui U_τ (și, deci, a lui $\mathscr{T}$) este de obicei simplă, folosind următoarele considerații. Mai întâi de toate, impunem ca operatorul poziției $\mathbf{r}$ să rămână neschimbat la operația de inversie temporală:

$$\mathbf{r}' = \mathscr{T}\,\mathbf{r}\,\mathscr{T}^\dagger = \mathbf{r}. \qquad [5.319]$$

Astfel, dacă lucrăm în reprezentarea coordonatelor (unde $\mathbf{r}$ este un operator pur real), trebuie să avem

$$\mathscr{T}\,\mathbf{r}\,\mathscr{T}^\dagger = U_\tau K \mathbf{r} K^\dagger U_\tau^\dagger = U_\tau \mathbf{r} U_\tau^\dagger = \mathbf{r} \qquad [5.320]$$

astfel încât U_τ trebuie să comute cu $\mathbf{r}$. de asemenea, impunem ca operatorul impuls să își schimbe semnul la inversia temporală

$$\mathbf{p}'_{op} = \mathscr{T}\,\mathbf{p}_{op}\mathscr{T}^\dagger = -\mathbf{p}_{op}. \qquad [5.231]$$

Deoarece $\mathbf{p}_{op} = -i\hbar\nabla$ este un operator pur imaginar în reprezentarea coordonatelor, avem

$$\mathscr{T}\,\mathbf{p}_{op}\mathscr{T}^\dagger = U_\tau K(-i\hbar\nabla)K^\dagger U_\tau^\dagger = U_\tau(i\hbar\nabla)U_\tau^\dagger = -\mathbf{p}_{op} = i\hbar\nabla \qquad [5.322]$$

ceea ce implică faptul că U_τ trebuie să comute, de asemenea, cu $\mathbf{p}_{op} = -i\hbar\nabla$.

Să revenim încă o dată la ecuația Schrödinger temporală [5.312]. Schimbând t în $-t$ și înserând $\mathscr{T}^\dagger\mathscr{T}$ $(= I)$ între H și Ψ, obținem

$$-i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(-t) = H\mathscr{T}^\dagger\mathscr{T}\Psi(-t) \qquad [5.323]$$

și, prin urmare,

$$-\mathscr{T}\,i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(-t) = \mathscr{T}H\mathscr{T}^\dagger\mathscr{T}\Psi(-t) \qquad [5.324]$$

Acum, utilzând [5.317] și [5.318], avem

$$-U_\tau K i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(-t) = -U_\tau(-i)\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi^*(-t) = \mathscr{T}H\mathscr{T}^\dagger\Psi'(t). \qquad [5.325]$$

sau

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi'(t) = \mathscr{T}H\mathscr{T}^\dagger\Psi'(t) \qquad [5.326]$$

și dorim ca această ecuație să fie identică cu ecuația Schrödinger originală [5.312]. De aici, cu condiția să existe un operator unitar $U_\tau$care satisface ecuația [5.315], observăm că cerința

$$\mathscr{T}H\mathscr{T}^\dagger = H \qquad [5.327]$$

sau

$$[\mathscr{T}, H] = 0 \qquad [5.328]$$

reprezintă o condiție necesară și suficientă pentru invarianța la inversia temporală a ecuației Schrödinger. La un moment dat s-a presupus că toți hamiltonienii fundamentali satisfăceau condiția de invarianță la inversia temporală [5.327], dar acum se știe că hamiltonianul corespunzător interacției nucleare slabe nu este invariant la inversia temporală și nici la operația de paritate.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

PROBLEME

5.1 Operatorii A_i $(i = 1,..., 6)$ sunt definiţi după cum urmează

$$A_1\psi(x) = [\psi(x)]^2 \qquad A_4\psi(x) = x^2\psi(x)$$

$$A_2\psi(x) = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\psi(x) \qquad A_5\psi(x) = \sin[\psi(x)]$$

$$A_3\psi(x) = \int_a^x \psi(x')\,\mathrm{d}x' \qquad A_6\psi(x) = \frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}\psi(x)$$

Care dintre operatorii A_i sunt operatori liniari? Dar hermitici?

5.2 Folosind definiţia hermiticităţii [3.69] şi exprimând funcţia de undă Ψ sub forma $\Psi = c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2$, unde Ψ_1, Ψ_2 sunt o pereche de funcţii de pătrat integrabile, iar c_1 şi c_2 sunt constante, arătaţi că

$$\int \Psi_1^* A\Psi_2 \,\mathrm{d}\mathbf{r} = \int (A\Psi_1)^* \Psi_2 \,\mathrm{d}\mathbf{r}$$

în conformitate cu definiţia generală a hermiticităţii [5.22].

5.3 Dacă A şi B sunt doi operatori hermitici, (a) arătaţi că AB şi BA nu pot fi hermitici, dar că $(AB + BA)$ şi $\mathrm{i}(AB - BA)$ sunt ambii hermitici. (b) Demonstraţi că valoarea medie a lui A^2 este întotdeauna reală şi nenegativă. (c) Dacă $A^2 = 2$, găsiţi valorile proprii ale lui A.

5.4 Demonstraţi că (a) dacă A este un operator liniar şi c este un număr complex, atunci

$$(cA)^\dagger = c^* A^\dagger$$

şi (b) dacă A şi B sunt operatori liniari, atunci

$$(AB)^\dagger = B^\dagger A^\dagger.$$

5.5 Se consideră o particulă liberă, de masă m, mişcându-se într-o dimensiune, astfel încât hamiltonianul ei este $H = p_x^2 / 2m$. Arătaţi că valorile proprii ale lui H sunt dublu degenerate şi că degenerarea poate fi înlăturată prin considerarea funcţiilor proprii simultane ale lui H şi p_x.

5.6 Demonstraţi relaţiile algebrice [5.98].

5.7 (a) Demonstraţi prin inducţie că

$$\left[x^n, p_x\right] = \mathrm{i}\hbar n x^{n-1}$$

şi că

$$\left[x, p_x^n\right] = \mathrm{i}\hbar n p_x^{n-1}$$

unde n este un întreg pozitiv

(b) Folosind aceste rezultate, arătaţi că dacă $f(x)$ poate fi dezvoltată într-un polinom în x şi $g(p_x)$ poate fi dezvoltată într-un polinom în p_x, atunci

$$\left[f(x), p_x\right] = \mathrm{i}\hbar\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}x}$$

şi

$$\left[x, g(p_x)\right] = \mathrm{i}\hbar\frac{\mathrm{d}g}{\mathrm{d}p_x}.$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

5.8 Dacă A şi B sunt doi operatori, astfel încât $[A, B] = \lambda$, unde λ este un număr complex, şi dacă μ este al doilea număr complex, demonstraţi că

$$\exp[\mu(A + B)] = \exp(\mu A)\exp(\mu B)\exp(-\mu^2\lambda/2).$$

5.9 Arătaţi că pentru un oscilator armonic unidimensional, produsul nedeterminărilor $\Delta x \Delta p_x$ este egal cu $(n+1/2)\hbar$ în starea proprie de energie $\psi_n(x)$, unde Δx şi Δp_x sunt definiţi prin [5.115]. Verificaţi că funcţia de undă a stării fundamentale are forma pachetului de minimă incertitudine [5.119].

5.10 Demonstraţi că un operator hermitic este reprezentat printr-o matrice hermitică, un operator unitar printr-o matrice unitară, iar operatorul sumă $A + B$ prin matricea sumă A + B.

5.11 Operatorul hamiltonian H este reprezentat, pentru un anumit sistem, prin matricea

$$\mathbf{H} = \hbar\omega\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix}$$

în timp ce alte două observabile A şi B sunt reprezentate prin matricele

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} 0 & \lambda & 0 \\ \lambda & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2\lambda \end{pmatrix} \qquad \mathbf{B} = \begin{pmatrix} 2\mu & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \mu \\ 0 & \mu & 0 \end{pmatrix}$$

unde λ şi μ sunt numere reale.

(a) Găsiţi valorile proprii şi vectorii proprii ai lui A şi B.

(b) Dacă sistemul se află într-o stare descrisă de vectorul de stare

$$\mathbf{u} = c_1\mathbf{u}_1 + c_2\mathbf{u}_2 + c_3\mathbf{u}_3$$

unde c_1, c_2, şi c_3 sunt constante şi

$$\mathbf{u}_1 = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \qquad \mathbf{u}_2 = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \qquad \mathbf{u}_2 = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}.$$

(i) găsiţi relaţia dintre c_1, c_2, şi c_3, astfel încât **u** să fie normat la unitate; şi

(ii) găsiţi valorile medii ale lui H, A, şi B.

(iii) Care sunt valorile posibile ale energiei care pot fi obţinute într-o măsurare, atunci când sistemul este descris prin vectorul **u**? Pentru fiecare rezultat posibil, găsiţi funcţia de undă, în reprezentarea matriceală, imediat după măsurare.

5.12 Demonstraţi relaţiile de comutare [5.187] şi [5.190].

5.13 Calculaţi elementele de matrice $(x^i)_{nm}$, $i = 2, 3, 4$, pentru un oscilator armonic liniar:

(a) utilizând produsul matriceal şi pornind de la expresiile lui x_{nm} date de [4.166]; şi

(b) utilizând operatorii de creştere şi de scădere, a_+ şi a_-.

5.14 Găsiţi elementele de matrice ale lui x şi p_x pentru oscilatorul liniar armonic, folosind $(a_+)_{kn}$ şi $(a_-)_{kn}$ daţi de [502] şi [5.203].

5.15 Fie o particulă de masă m, mişcându-se într-un potenţial $V(\mathbf{r}, t)$, astfel încât hamiltonianul său este dat de

$$H = \frac{p^2}{2m} + V(\mathbf{r}, t).$$

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Folosind rezultatul [5.231] şi algebra de comutare,
(a) demonstraţi teorema Ehrenfest

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle \mathbf{r} \rangle = \frac{\langle \mathbf{p} \rangle}{m}, \qquad \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle \mathbf{p} \rangle = -\langle \nabla V \rangle ;$$

(b) demonstraţi că

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle x^2 \rangle = \frac{1}{m}\left(\langle x p_x \rangle + \langle p_x x \rangle\right).$$

5.16 Generalizaţi teorema virialului [5.237] pentru un sistem de N particule, având un hamiltonian de forma [5.206].

5.17 Fie un sistem uniparticulă al cărui hamiltonian nu depinde x. Utilizând [5.231], arătaţi că impulsul (componenta x) este o constantă a mişcării.

5.18 Demonstraţi ecuaţia [5.243].

5.19 Folosind rezultatele problemei 5.14 pentru elementele de matrice ale lui x şi p_x, pentru oscilatorul liniar armonic în formularea Schrödinger, găsiţi elementele de matrice ale lui x şi p_x în formularea Heisenberg (luaţi $t_0 = 0$). Verificaţi că rezultatele obţinute satisfac ecuaţiile de mişcare [5.263].

5.20 Se consideră mişcarea unidimensională a unei particule libere şi trei operatori $H = p_x^2/2m$, p_x şi $\mathscr{P}$ (operatorul de paritate). Comută toţi aceşti operatori? Dacă nu, arătaţi cu care din aceşti trei operatori se pot forma două seturi complete diferite de observabile care comută.

BCU IASI \ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

6 MOMENTUL CINETIC

Unul dintre cele mai importante concepte din mecanica clasică este cel de moment cinetic. Toate sistemele izolate posedă proprietatea fundamentală de invarianţă, aceea că momentul lor cinetic total se conservă. Această proprietate constituie un serios ajutor în studiul unui număr de probleme, cum sunt cele de dinamica corpurilor rigide şi mişcarea planetelor. Din această perspectivă, momentul cinetic poate fi comparat cu energia totală şi impulsul total care sunt, de asemenea, mărimi care se conservă pentru sistemele izolate.

Rolul momentului cinetic în mecanica cuantică este, de asemenea, de cea mai mare importanţă. În acest capitol, se va dezvolta formalismul necesar pentru descrierea momentului cinetic în mecanica cuantică şi se vor discuta câteva aplicaţii ilustrative. Vom vedea că principalele diferenţe faţă de mecanica clasică provin din faptul că în fizica cuantică momentul cinetic nu este un vector obişnuit, ci un *operator vectorial*, cele trei componente ale sale necomutând între ele. Vom începe prin considerarea *momentului cinetic orbital* şi vom stabili relaţia sa cu rotaţiile. Apoi, după analiza proprietăţilor generale ale momentului cinetic orbital, vom studia cazul important al momentului de *spin* (sau intrinsec). În final, vom trata problema adunării momentelor cinetice.

6.1 MOMENTUL CINETIC ORBITAL

Să considerăm o particulă de masă m. Notăm prin $\mathbf{p}$ impulsul ei, iar prin $\mathbf{r}$ vectorul de poziţie în raport cu o origine fixată O. În mecanica clasică, momentul cinetic orbital al acestei particule în raport cu O este definit ca un vector $\mathbf{L}$, astfel încât

$$\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p} \qquad [6.1]$$

Acest vector este perpendicular pe planul definit de $\mathbf{r}$ şi $\mathbf{p}$, iar mărimea sa este $L = rp\sin\alpha$, unde α este unghiul dintre $\mathbf{r}$ şi $\mathbf{p}$. Componentele carteziene ale lui $\mathbf{L}$ sunt

$$L_x = yp_z - zp_y \qquad [6.2a]$$

$$L_y = zp_x - xp_z \qquad [6.2b]$$

$$L_z = xp_y - yp_x \qquad [6.2c]$$

BCU IAŞI - CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Operatorii corespunzători reprezentând L_x, L_y şi L_z din mecanica cuantică se obţin prin înlocuirea lui x, y, z şi p_x, p_y, p_z cu operatorii care se supun relaţiilor fundamentale de comutare [5.85]. Utilizând reprezentarea de coordonate a mecanicii ondulatorii, astfel încât $x_{op} = x$, $y_{op} = y$, $z_{op} = z$ şi $(p_x)_{op} = -i\hbar\partial / \partial x$, $(p_y)_{op} = -i\hbar\partial / \partial y$, $(p_z)_{op} = -i\hbar\partial / \partial z$, găsim că operatorii L_x, L_y, şi L_z sunt daţi de

$$L_x = -i\hbar\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right) \qquad [6.3a]$$

$$L_y = -i\hbar\left(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z}\right) \qquad [6.3b]$$

$$L_z = -i\hbar\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right) \qquad [6.3c]$$

Cu alte cuvinte, momentul cinetic orbital este exprimat în această reprezentare prin *operatorul vectorial*

$$\mathbf{L} = -i\hbar(\mathbf{r} \times \nabla) \qquad [6.4]$$

a cărui componente carteziene sunt operatorii diferenţiali daţi de [6.3]. Este simplu de verificat (v. problema 6.1) că L este hermitic.

Folosind regulile [5.98] ale algebrei comutatorilor şi relaţiile fundamentale de comutare [5.85], se obţin imediat relaţiile de comutare satisfăcute de către operatorii L_x, L_y şi L_z. De exemplu, avem

$$\begin{aligned}\left[L_x, L_y\right] &= \left[(yp_z - zp_y), (zp_x - xp_z)\right] = \\ &= \left[yp_z, zp_x\right] + \left[zp_y, xp_z\right] - \left[yp_z, xp_z\right] - \left[zp_y, zp_x\right].\end{aligned} \qquad [6.5]$$

Primul comutator din acestei ecuaţii este

$$\left[yp_z, zp_x\right] = yp_z zp_x - zp_x yp_z. \qquad [6.6]$$

Cum y şi p_x comută între ele şi cu z şi p_z, putem scrie

$$\left[yp_z, zp_x\right] = yp_x\left[p_z, x\right] = -i\hbar yp_x. \qquad [6.7]$$

similar, al doilea comutator din membrul drept al [6.5] devine

$$\begin{aligned}\left[zp_y, xp_z\right] &= zp_y xp_z - xp_z zp_y = \\ &= xp_y\left[z, p_z\right] = i\hbar xp_y.\end{aligned} \qquad [6.8]$$

Al treilea comutator din membrul drept al [6.5] se anulează, deoarece y, x şi p_z comută reciproc şi, de asemenea, ultimul comutator, deoarece z, p_y şi p_x comută reciproc. Astfel, găsim că

$$\left[L_x, L_y\right] = i\hbar(xp_x - yp_x) = i\hbar L_z. \qquad [6.9a]$$

$$\left[L_y, L_z\right] = i\hbar L_x \qquad [6.9b]$$

$$\left[L_z, L_x\right] = i\hbar L_y \qquad [6.9c]$$

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Se arată imediat că cele trei relaţii de comutare [6.9] (v. problema 6.2) sunt echivalente cu relaţia de comutare vectorială

$$\mathbf{L} \times \mathbf{L} = i\hbar \mathbf{L}. \qquad [6.10]$$

De observat că această ecuaţie dezvăluie în mod clar caracterul de operator al lui L, deoarece produsul vectorial L × L s-ar anula dacă L ar fi un vector obişnuit.

Din ecuaţiile [6.9] este evident că operatorii reprezentând oricare două componente ale momentului cinetic orbital nu comută. Din rezultatele secţiunii 5.4 rezultă că acestea nu sunt măsurabile simultan. Ca rezultat, este imposibil, în general [1], să atribuim simultan valori definite pentru toate componentele momentului cinetic orbital. Astfel, dacă sistemul se află într-o stare proprie a unei componente a momentului cinetic orbital (adică, o măsurare a acelei componente produce o valoare certă), el nu se va găsi, în general, într-o stare proprie a nici uneia dintre celelalte două componente.

Operatorul reprezentând pătratul mărimii momentului cinetic orbital este definit ca

$$\mathbf{L}^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2 \qquad [6.11]$$

Utilizând regulile algebrei de comutare şi relaţiile de comutare [6.9], este uşor de arătat că $\mathbf{L}^2$ comută cu fiecare dintre cele trei componente ale lui L. De exemplu, să privim comutatorul

$$\left[\mathbf{L}^2, L_x\right] = \left[L_x^2 + L_y^2 + L_z^2, L_x\right]. \qquad [6.12]$$

Deoarece comutatorul lui L_x cu el însuşi se anulează, avem $[L_x^2, L_x] = 0$ şi

$$\begin{aligned}\left[\mathbf{L}^2, L_x\right] &= \left[L_y^2 + L_z^2, L_x\right] = \left[L_y^2, L_x\right] + \left[L_z^2, L_x\right] = \\ &= L_y\left[L_y, L_x\right] + \left[L_y, L_x\right]L_y + L_z\left[L_z, L_x\right] + \left[L_z, L_x\right]L_z = \\ &= -i\hbar(L_yL_z + L_zL_y) + i\hbar(L_zL_y + L_yL_z) = 0.\end{aligned} \qquad [6.13a]$$

În acelaşi mod, găsim, de asemenea, că

$$\left[\mathbf{L}^2, L_y\right] = \left[\mathbf{L}^2, L_z\right] = 0 \qquad [6.13b]$$

şi putem restrânge ecuaţiile [6.13], scriindu-le sub forma

$$\left[\mathbf{L}^2, \mathbf{L}\right] = 0. \qquad [6.14]$$

Rezultă, deci, că pot fi găsite funcţiile proprii simultane ale lui $\mathbf{L}^2$ şi ale oricărei componente a lui L, astfel încât atât mărimea momentului cinetic orbital, cât şi valoarea oricăreia dintre componentele sale să poată fi determinaten în mod precis. Mai mult, $\mathbf{L}^2$ împreună cu oricare din componentele a lui L (să spunem, de pildă, L_z) formează un set complet pentru definirea stărilor momentului cinetic.

Pentru obţinerea valorilor proprii şi funcţiilor proprii ale lui $\mathbf{L}^2$ şi ale uneia dintre componentele lui L, pe care le vom explicita în secţiunea 6.3, este convenabil să exprimăm operatorii momentului cinetic orbital în coordonate polare sferice (r, θ, ϕ), legate de coordonatele carteziene (x, y, z) ale vectorului r prin relaţiile

[1] Cuvintele "în general" sunt obligatorii, deoarece vom vedea imediat că funcţiile care depind doar de mărimea r a vectorului r sunt stări proprii comune ale lui L_x, L_y şi L_z cu valoare proprie zero.

$$x = r\sin\theta\cos\phi$$
$$y = r\sin\theta\sin\phi \qquad [6.15]$$
$$z = r\cos\theta$$

cu $0 \le r \le \infty$, $0 \le \theta \le \pi$, $0 \le \phi \le 2\pi$ (v. fig.6.1). După câteva calcule algebrice (v. problema 6.3), se găseşte că

$$L_x = -i\hbar\left(-\sin\phi\frac{\partial}{\partial\theta} - \operatorname{ctg}\theta\cos\phi\frac{\partial}{\partial\phi}\right) \qquad [6.16a]$$

$$L_y = -i\hbar\left(\cos\phi\frac{\partial}{\partial\theta} - \operatorname{ctg}\theta\sin\phi\frac{\partial}{\partial\phi}\right) \qquad [6.16b]$$

$$L_z = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\phi} \qquad [6.16c]$$

şi

$$\mathbf{L}^2 = -\hbar^2\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right]. \qquad [6.17]$$

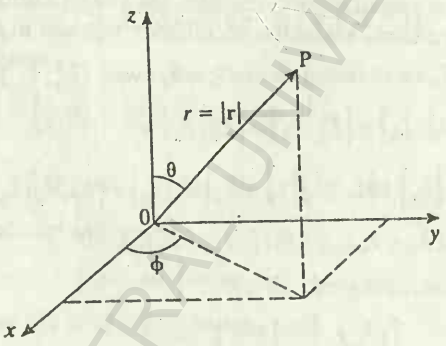


Fig.6.1 Coordonatele polare sferice (r, θ, ϕ) ale unui punct P. Vectorul de poziţie al lui P în raport cu originea este **r**.

Trebuie observat faptul că L_x, L_y, L_z şi $\mathbf{L}^2$ sunt operatori puri unghiulari, care nu acţionează asupra coordonatei radiale r. Prin urmare, aceşti operatori comută cu orice funcţie de r

$$\left[L_x, f(r)\right] = \left[L_y, f(r)\right] = \left[L_z, f(r)\right] = \left[\mathbf{L}^2, f(r)\right] = 0. \qquad [6.18]$$

Din expresiile [6.16] şi [6.17], este clar că dacă o funcţie este independentă de θ şi ϕ (şi, deci, depinde doar de r), atunci ea este simultan o funcţie proprie a lui L_x, L_y, L_z şi $\mathbf{L}^2$ corespunzând în fiecare caz valorii proprii zero. Aceasta este singura excepţie de la regula că funcţiile proprii ale unei componente a lui **L** nu pot fi simultan funcţii proprii ale nici uneia dintre celelalte două componente.

Astfel, am luat în consideraţie până acum doar cele trei componente carteziene ale operatorului moment cinetic orbital **L**, dar în cele ce urmează vom avea nevoie şi de componentele L_n după o direcţie arbitrară determinată de versorul $\hat{\mathbf{n}} \equiv (n_x, n_y, n_z)$. În acest

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

scop vom utiliza următoarea definiţie: dacă V este un operator vectorial cu componentele carteziene V_x, V_y, V_z atunci componenta V_n a lui V după versorul $\hat{\mathbf{n}}$ este

$$V_n \equiv \hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{V} = n_x V_x + n_y V_y + n_z V_z . \qquad [6.19]$$

În acest fel, se pot defini cele trei componente V_u, V_v şi V_w ale lui V în orice sistem de coordonate cartezian ale cărui axe sunt definite de versorii **u**, **v**, şi **w**, astfel încât **w** = **u**×**v**. În particular, cele trei componente ale lui L după **u**, **v** şi **w** sunt date, respectiv, de

$$L_u \equiv \hat{\mathbf{u}} \cdot \mathbf{L}, \quad L_v \equiv \hat{\mathbf{v}} \cdot \mathbf{L}, \quad L_w \equiv \hat{\mathbf{w}} \cdot \mathbf{L} \qquad [6.20]$$

şi se verifică imediat (v. problema 6.5) că cele trei relaţii de comutare [6.9] pentru L_x, L_y, şi L_z implică relaţii de comutare analoage pentru L_u, L_v, şi L_w, şi anume

$$\left[L_u, L_v\right] = \mathrm{i}\hbar L_w, \quad \left[L_v, L_w\right] = \mathrm{i}\hbar L_u, \quad \left[L_w, L_u\right] = \mathrm{i}\hbar L_v. \qquad [6.21]$$

Să considerăm acum un sistem izolat, format din N particule fără structură. Dacă $\mathbf{r}_i$ şi $\mathbf{p}_i$ sunt vectorii de poziţie şi, respectiv, impulsurile particulei i, atunci momentul cinetic orbital al ei este definit ca

$$\mathbf{L}_i = \mathbf{r}_i \times \mathbf{p}_i \qquad [6.22]$$

astfel încât $\mathbf{L}_i$ este reprezentat prin operatorul $-\mathrm{i}\hbar(\mathbf{r}_i \times \nabla_i)$, unde ∇_i este operatorul gradient în raport cu $\mathbf{r}_i$, având componente carteziene $(\partial / \partial x_i,\ \partial / \partial y_i,\ \partial / \partial z_i)$. Momentul cinetic orbital total L este vectorul sumă al momentelor cinetice orbitale ale celor N constituenţi

$$\mathbf{L} = \sum_{i=1}^{N} \mathbf{L}_i . \qquad [6.23]$$

Întrucât operatorii care acţionează asupra diferitelor variabile comută, toate componentele lui $\mathbf{L}_i$ comută cu toate componentele lui $\mathbf{L}_k$ $(i \neq k)$ şi avem

$$\begin{aligned} \mathbf{L} \times \mathbf{L} &= (\mathbf{L}_1 + \mathbf{L}_2 + \ldots + \mathbf{L}_N) \times (\mathbf{L}_1 + \mathbf{L}_2 + \ldots + \mathbf{L}_N) = \\ &= \mathbf{L}_1 \times \mathbf{L}_1 + \mathbf{L}_2 \times \mathbf{L}_2 + \ldots + \mathbf{L}_N \times \mathbf{L}_N = \\ &= \mathrm{i}\hbar(\mathbf{L}_1 + \mathbf{L}_2 + \ldots + \mathbf{L}_N) = \mathrm{i}\hbar\mathbf{L} \end{aligned} \qquad [6.24]$$

astfel încât componentele momentului cinetic orbital total satisfac relaţiile de comutare

$$\left[L_x, L_y\right] = \mathrm{i}\hbar L_z, \quad \left[L_y, L_z\right] = \mathrm{i}\hbar L_x, \quad \left[L_z, L_x\right] = \mathrm{i}\hbar L_y \qquad [6.25]$$

ca şi în cazul unei singure particule.

6.2 MOMENTUL CINETIC ORBITAL ŞI ROTAŢIILE SPAŢIALE

O înţelegere profundă a naturii operatorului moment cinetic orbital se obţine prin analiza legăturii sale cu rotaţiile în spaţiu. Mai întâi de toate, ca şi în cazul translaţiilor studiate în Cap.5, în considerarea efectului rotaţiilor asupra unui sistem fizic, trebuie să facem distincţie între punctele de vedere *pasiv* şi *activ*. Conform punctului de vedere pasiv, axele de coordonate sunt rotite, în timp ce sistemul în sine este neatins; conform punctului de vedere activ, axele sunt fixate, iar sistemul este rotit. Cele două puncte de vedere sunt echivalente în sensul că rotaţia sistemului fizic în jurul unei axe sau rotaţia axelor de coordonate în direcţie opusă înseamnă acelaşi lucru. În cele ce urmează vom adopta punctul de vedere activ şi vom roti sistemul fizic.

Să presupunem că avem de a face cu un sistem *izolat*. Întrucât spaţiul este

intrinsec *izotrop* (adică toate direcţiile sunt echivalente), fizica acestui sistem trebuie să fie aceeaşi înainte şi după efectuarea rotaţiei. Utilizând rezultatele din secţiunea 5.9, rezultă că la o rotaţie R, vectorul de stare care descrie sistemul trebuie să se transforme de maniera

$$\Psi' = U_R \Psi \qquad [6.26]$$

unde U_R este un operator unitar (astfel că $U_R U_R^\dagger = U_R^\dagger U_R = I$). În acest caz, condiţia de normare se păstrează

$$\langle \Psi' | \Psi' \rangle = \langle U_R \Psi | U_R \Psi \rangle = \langle \Psi | U_R^\dagger U_R | \Psi \rangle = \langle \Psi | \Psi \rangle \qquad [6.27]$$

iar amplitudinea de probabilitate $\langle X|\Psi\rangle$ ca sistemul descris prin Ψ să fie găsit într-o stare X rămâne, de asemenea, neschimbată prin rotaţie.

Să considerăm acum o variabilă dinamică (observabilă) căreia îi corespunde un operator A şi fie A' transformata lui A la rotaţia R. Întrucât valoarea medie a lui A din starea Ψ trebuie să fie egală cu valoarea medie a lui A' din starea $\Psi' = U_R \Psi$, trebuie să avem

$$\langle \Psi' | A' | \Psi' \rangle = \langle \Psi | U_R^\dagger A' U_R | \Psi \rangle = \langle \Psi | A | \Psi \rangle \qquad [6.28]$$

şi, de aici,

$$A = U_R^\dagger A' U_R \qquad \text{sau} \qquad A' = U_R A U_R^\dagger. \qquad [6.29]$$

În particular, hamiltonianul H al unui sistem izolat trebuie să fie invariant la rotaţiile spaţiale. Drept rezultat, avem

$$H' = U_R H U_R^\dagger = H \qquad [6.30]$$

astfel încât $U_R H = H U_R$ şi

$$[U_R, H] = 0. \qquad [6.31]$$

Pentru a obţine o formă explicită a operatorului unitar de rotaţie U_R, vom începe prin a considera cazul unei singure particule fără structură, a cărei funcţie de undă la un moment dat este $\psi(\mathbf{r})$. La o rotaţie R, punctul $\mathbf{r}$ se deplasează în $\mathbf{r}' = R\mathbf{r}$. Funcţia de undă ψ' care descrie starea rotită în $\mathbf{r}'$ trebuie să fie egală cu funcţia de undă ψ în punctul $\mathbf{r}$, până la un factor de fază care poate fi ales egal cu unu [2], şi anume

$$\psi'(\mathbf{r}') = \psi(\mathbf{r}). \qquad [6.32]$$

Conform lui [6.26], dorim să corelăm ψ şi ψ' printr-un operator unitar U_R, astfel încât

$$\psi'(\mathbf{r}) = U_R \psi(\mathbf{r}). \qquad [6.33]$$

Acum, din [6.32] avem $\psi'(\mathbf{r}') = \psi(R^{-1}\mathbf{r}')$ şi, deoarece această rotaţie este valabilă pentru toate punctele din spaţiu, rezultă că $\psi'(\mathbf{r}) = \psi(R^{-1}\mathbf{r})$. Prin urmare, pentru determinarea lui U_R, obţinem relaţia

$$\psi'(\mathbf{r}) = U_R \psi(\mathbf{r}) = \psi(R^{-1}\mathbf{r}) \qquad [6.34]$$

care determină stricta corespondenţă biunivocă [6.26] în reprezentarea poziţiei.

Ca un prim exemplu, să considerăm o *rotaţie infinitezimală* de unghi $\delta\alpha$, în sens dextrogir în jurul axei z şi să notăm prin $U_z(\delta\alpha)$ operatorul de rotaţie corespunzător lui U_R. Până la ordinul întâi în $\delta\alpha$, coordonatele(x',y',z') ale lui $\mathbf{r}' = R\mathbf{r}$ sunt date de

[2] Această chestiune este discutată în detaliu de A. Messiah, (1968), cap.15.

BCU IASI CENTRALA UNIVERSITARA LIBRARY

$$x' = x - y\delta\alpha$$
$$y' = x\delta\alpha + y \qquad [6.35]$$
$$z' = z$$

iar cele ale lui $R^{-1}\mathbf{r}$ se obţin schimbându-l pe $\delta\alpha$ în $-\delta\alpha$. Folosind relaţia [6.33], avem

$$\psi'(\mathbf{r}) = U_z(\delta\alpha)\,\psi(\mathbf{r}) = \psi(R^{-1}\mathbf{r}) = \psi(x + y\delta\alpha,\ y - x\delta\alpha,\ z) \qquad [6.36]$$

şi, reţinând doar termenii de ordinul întâi în $\delta\alpha$, găsim că

$$U_z(\delta\alpha)\,\psi(\mathbf{r}) = \psi(x, y, z) + y\delta\alpha\frac{\partial\psi}{\partial x} - x\delta\alpha\frac{\partial\psi}{\partial y} =$$
$$= \left[I - \delta\alpha\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right)\right]\psi(\mathbf{r}) = \qquad [6.37]$$
$$= \left[I - \frac{\mathrm{i}}{\hbar}\delta\alpha\,L_z\right]\psi(\mathbf{r})$$

unde am utilizat [6.3c]. De aici, obţinem o relaţie importantă

$$U_z(\delta\alpha) = I - \frac{\mathrm{i}}{\hbar}\delta\alpha\,L_z \qquad [6.38]$$

între operatorul rotaţiei infinitesimale $U_z(\delta\alpha)$ şi componenta z a momentului cinetic orbital. Să notăm că deoarece $U_z(\delta\alpha)$ este o trasformare unitară infinitesimală, din discuţia făcută în secţiunea 5.5, rezultă că L_z trebuie să fie hermitic.

Pentru rotaţii infinetisimale în jurul axelor x şi, respectiv, y, se deduc imediat relaţii similare cu [6.38]. După cum era de aşteptat, acestea conţin componentele x şi, respectiv, y ale lui **L**,

$$U_x(\delta\alpha) = I - \frac{\mathrm{i}}{\hbar}\delta\alpha\,L_x, \qquad U_y(\delta\alpha) = I - \frac{\mathrm{i}}{\hbar}\delta\alpha\,L_y. \qquad [6.39]$$

Mai general, să considerăm o rotaţie infinitesimală de unghi $\delta\alpha$ în sens pozitiv în jurul unei axe orientate de-a lungul unui versor arbitrar $\hat{\mathbf{n}}$, astfel încât

$$\mathbf{r}' = R\mathbf{r} = \mathbf{r} + \delta\alpha\,\hat{\mathbf{n}} \times \mathbf{r}. \qquad [6.40]$$

Notând prin $U_{\hat{\mathbf{n}}}(\delta\alpha)$ operatorul rotaţiei infinitesimale corespunzător, avem

$$U_{\hat{\mathbf{n}}}(\delta\alpha)\,\psi(\mathbf{r}) = \psi(R^{-1}\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r} - \delta\alpha\,\hat{\mathbf{n}} \times \mathbf{r}). \qquad [6.41]$$

Păstrând termenii de ordinul întâi în $\delta\alpha$, găsim că

$$U_{\hat{\mathbf{n}}}(\delta\alpha)\,\psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r}) - (\delta\alpha\,\hat{\mathbf{n}} \times \mathbf{r}) \cdot \nabla\psi(\mathbf{r}) =$$
$$= \left[I - \delta\alpha\,\hat{\mathbf{n}} \cdot (\mathbf{r} \times \nabla)\right]\psi(\mathbf{r}) = \qquad [6.42]$$
$$= \left[I - \frac{\mathrm{i}}{\hbar}\delta\alpha\,\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{L}\right]\psi(\mathbf{r})$$

unde am utilizat definiţia [6.4] a operatorului **L** şi să ne amintim că $\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{L}$ reprezintă componenta lui **L** după $\hat{\mathbf{n}}$. De aici,

$$U_{\hat{\mathbf{n}}}(\delta\alpha) = I - \frac{\mathrm{i}}{\hbar}\delta\alpha\,\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{L} \qquad [6.43]$$

astfel încât operatorul moment cinetic orbital **L** poate fi numit *generatorul rotaţiilor infinitesimale.*

FACULTATEA DE FIZICĂ UNIVERSITY LIBRARY

În general, rotaţiile nu comută, exceptând cazul în care acestea sunt efectuate în jurul aceleiaşi axe. Prin urmare privind la [6.43], ne aşteptăm ca relaţiile de comutare [6.9] satisfăcute de componentele operatorului moment cinetic orbital să poată fi recalculate, considerând două rotaţii infinitezimale succesive în jurul a două axe diferite, în ordine inversă. Pentru aceasta, să efectuăm o rotaţie infinitesimală R_x de unghi $\delta\alpha$ în jurul axei x, urmată de o rotaţie infinitesimală R_y de unghi $\delta\alpha$ în jurul axei y. Fie $U_x(\delta\alpha)$ şi, respectiv, $U_y(\delta\alpha)$ operatorii de rotaţie infinitesimală corespunzători. În conformitate cu [6.41] (amintind că ordinea operaţiilor se citeşte de la dreapta la stânga), avem

$$\begin{aligned} U_y(\delta\alpha)\,U_x(\delta\alpha)\,\psi(\mathbf{r}) &= \psi[(R_y R_x)^{-1}\mathbf{r}] = \psi[(R_x^{-1}R_y^{-1}\mathbf{r}] = \\ &= \psi[R_x^{-1}(\mathbf{r} - \delta\alpha\,\hat{\mathbf{y}}\times\mathbf{r})] = \\ &= \psi[\mathbf{r} - \delta\alpha\,\hat{\mathbf{y}}\times\mathbf{r} - \delta\alpha\,\hat{\mathbf{x}}\times(\mathbf{r} - \delta\alpha\,\hat{\mathbf{y}}\times\mathbf{r})] \end{aligned} \qquad [6.44]$$

unde $\hat{\mathbf{x}}$ şi $\hat{\mathbf{y}}$ sunt versorii axelor x şi respectiv, y. Similar, dacă efectuăm prima rotaţie infinitesimală R_y în jurul axei y şi apoi rotaţia infinitesimală R_x în jurul axei x, obţinem

$$U_x(\delta\alpha)\,U_y(\delta\alpha)\,\psi(\mathbf{r}) = \psi[\mathbf{r} - \delta\alpha\,\hat{\mathbf{x}}\times\mathbf{r} - \delta\alpha\,\hat{\mathbf{y}}\times(\mathbf{r} - \delta\alpha\,\hat{\mathbf{x}}\times\mathbf{r})]. \qquad [6.45]$$

Scăzând [6.44] din [6.45], comutatorul celor doi operatori $U_x(\delta\alpha)$ şi $U_y(\delta\alpha)$ acţionând asupra lui $\psi(\mathbf{r})$ devine

$$\begin{aligned} \left[U_x(\delta\alpha), U_y(\delta\alpha)\right]\psi(\mathbf{r}) &= \psi[\mathbf{r} - \delta\alpha(\hat{\mathbf{x}}+\hat{\mathbf{y}})\times\mathbf{r} + (\delta\alpha)^2\,\hat{\mathbf{y}}\times(\hat{\mathbf{x}}\times\mathbf{r})] = \\ &\quad - \psi[\mathbf{r} - \delta\alpha(\hat{\mathbf{x}}+\hat{\mathbf{y}})\times\mathbf{r} + (\delta\alpha)^2\,\hat{\mathbf{x}}\times(\hat{\mathbf{y}}\times\mathbf{r})] = \\ &= (\delta\alpha)^2[y\hat{\mathbf{x}} - x\hat{\mathbf{y}}]\cdot\nabla\psi(\mathbf{r}) = \\ &= -(\delta\alpha)^2(\hat{\mathbf{z}}\times\mathbf{r})\cdot\nabla\psi(\mathbf{r}) = \\ &= -(\delta\alpha)^2[\hat{\mathbf{z}}\cdot(\mathbf{r}\times\nabla)]\psi(\mathbf{r}) = -(\delta\alpha)^2\frac{\mathrm{i}}{\hbar}L_z\psi(\mathbf{r}) \end{aligned} \qquad [6.46]$$

unde am păstrat termenii de ordinul $(\delta\alpha)^2$ în membrul drept. Pe de altă parte, din [6.39], rezultă că

$$\begin{aligned} \left[U_x(\delta\alpha), U_y(\delta\alpha)\right]\psi(\mathbf{r}) &= \left[\left(I - \frac{\mathrm{i}}{\hbar}\delta\alpha\,L_x\right)\left(I - \frac{\mathrm{i}}{\hbar}\delta\alpha\,L_y\right) - \right. \\ &\quad \left. - \left(I - \frac{\mathrm{i}}{\hbar}\delta\alpha\,L_y\right)\left(I - \frac{\mathrm{i}}{\hbar}\delta\alpha\,L_x\right)\right]\psi(\mathbf{r}) = \\ &= -\frac{(\delta\alpha)^2}{\hbar^2}\left[L_x, L_y\right]\psi(\mathbf{r}) \end{aligned} \qquad [6.47]$$

şi, prin urmare, comparând [6.46] cu [6.47], găsim că $[L_x, L_y] = \mathrm{i}\hbar L_z$, care este chiar relaţia de comutare [6.9a]. Relaţiile de comutare [6.9b] şi [6.9c] se pot obţine, evident, în mod similar. Necomutativitatea diferitelor componente ale operatorului moment cinetic orbital $\mathbf{L}$ este, prin urmare, o consecinţă directă a necomutativităţii rotaţiilor în jurul diferitelor axe. Observaţi că, în măsura în care $(\delta\alpha)^2$ poate fi neglijat, rotaţiile infinitezimale comută.

Să considerăm acum rotaţiile de unghiuri *finite*. Orice astfel de rotaţie finită în jurul unei axe orientate de-a lugul unui versor arbitrar $\hat{\mathbf{n}}$ poate fi construită printr-o

succesiune de rotaţii infinitesimale în jurul acelei axe. Prin urmare, dacă $U_{\hat{n}}(\delta\alpha)$ este operatorul unitar corespunzător unei rotaţii finite de unghi α, putem scrie

$$U_{\hat{n}}(\alpha+\delta\alpha) = U_{\hat{n}}(\delta\alpha)\,U_{\hat{n}}(\alpha) = \left(I - \frac{\mathrm{i}}{\hbar}\delta\alpha\,\hat{\mathbf{n}}\cdot\mathbf{L}\right)U_{\hat{n}}(\delta\alpha) \qquad [6.48]$$

unde am utilizat [6.43]. Deci,

$$\mathrm{d}U_{\hat{n}}(\alpha) = U_{\hat{n}}(\alpha+\delta\alpha) - U_{\hat{n}}(\alpha) = \left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\delta\alpha\,\hat{\mathbf{n}}\cdot\mathbf{L}\right)U_{\hat{n}}(\alpha) \qquad [6.49]$$

astfel încât

$$\frac{\mathrm{d}U_{\hat{n}}(\alpha)}{\mathrm{d}\alpha} = \left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\hat{\mathbf{n}}\cdot\mathbf{L}\right)U_{\hat{n}}(\alpha) \qquad [6.50]$$

şi, prin integrare, găsim, că

$$U_{\hat{n}}(\alpha) = \exp\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\alpha\,\hat{\mathbf{n}}\cdot\mathbf{L}\right) \qquad [6.51]$$

unde semnificaţia operatorului $\exp(-\mathrm{i}\alpha\,\hat{\mathbf{n}}\cdot\mathbf{L}/\hbar)$ este

$$\exp\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\alpha\,\hat{\mathbf{n}}\cdot\mathbf{L}\right) = \sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{n!}\left(-\frac{\mathrm{i}\alpha\,\hat{\mathbf{n}}\cdot\mathbf{L}}{\hbar}\right)^n. \qquad [6.52]$$

Consideraţiile de mai sus se pot extinde imediat la un sistem izolat de N particule fără structură. În particular, înlocuind vectorul $\mathbf{r}$ prin setul de vectori $(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2,\ldots,\mathbf{r}_N)$ ai celor N particule, se găseşte faptul că (v. problema 6.6) operatorii unitari de rotaţie U_R sunt exprimaţi tot de ecuaţiile [6.43] (pentru rotaţii infinitesimale) şi [6.51] (pentru rotaţiile finite), unde $\mathbf{L}$ reprezintă, de această dată, momentul cinetic orbital *total* [6.23].

Să revenim acum la ecuaţia importantă [6.31], care exprimă invarianţa hamiltonianului H al unui sistem izolat la rotaţii spaţiale. Ţinând seama de faptul că orice rotaţie poate fi exprimată sub forma unui produs de rotaţii infinitesimale şi că momentul cinetic orbital este generatorul rotaţiilor infinitesimale (v.[6.43]), rezultă că invarianţa lui H faţă de rotaţii implică faptul că, pentru un sistem izolat de particule fără structură,

$$[\mathbf{L}, H] = 0 \qquad [6.53]$$

astfel că *momentul cinetic orbital total se conservă*. Invers, dacă hamiltonianul H al unui sistem comută cu operatorul moment cinetic orbital total $\mathbf{L}$, atunci H este invariant la rotaţii. De asemenea, din [6.53] şi [6.14] rezultă că operatorii H, $\mathbf{L}^2$ şi L_z comută reciproc. Astfel, funcţiile proprii ale lui H pot fi găsite printre cele comune lui $\mathbf{L}^2$ şi L_z, astfel încât problema de valori proprii pentru H se simplifică în mod considerabil.

6.3 VALORILE ŞI FUNCŢIILE PROPRII ALE LUI $\mathbf{L}^2$ şi L_z

Să considerăm o singură particulă pentru care operatorul moment cinetic orbital $\mathbf{L}$ este dat de [6.4]. În secţiunea 6.1 am învăţat că operatorul $\mathbf{L}^2$ comută cu orice componentă a lui $\mathbf{L}$, dar că cele două componente ale lui $\mathbf{L}$ nu pot fi simultan cunoscute exact. Astfel, funcţiile proprii simultane ale lui $\mathbf{L}^2$ şi ale uneia dintre componentele sale pot fi găsite şi le vom obţine în cadrul acestei secţiuni, folosind coordonatele polare sferice. Întrucât am văzut în secţiunea 6.1 că toate componentele lui $\mathbf{L}$, precum şi $\mathbf{L}^2$, sunt operatori pur unghiulari, este nevoie să considerăm doar unghiurile polare (θ, ϕ). În plus, expresia lui L_z [6.16c] fiind mai simplă decât cele ale L_x şi L_y în coordonate polare sferice, este convenabil să căutăm funcţiile proprii simultane ale lui $\mathbf{L}^2$ şi ale componentei L_z.

Funcţiile proprii şi valorile proprii ale lui L_z

Începem prin a găsi valorile şi funcţiile proprii ale operatorului L_z. Notând valorile proprii ale lui L_z prin $m\hbar$, iar funcţiile proprii corespunzătoare prin $\Phi_m(\phi)$, avem

$$L_z\Phi_m(\phi) = m\hbar\,\Phi_m(\phi) \qquad [6.54]$$

sau

$$-\mathrm{i}\frac{\partial}{\partial\phi}\Phi_m(\phi) = m\Phi_m(\phi) \qquad [6.55]$$

unde am utilizat relaţia [6.16c]. Soluţiile acestei ecuaţii sunt

$$\Phi_m(\phi) = (2\pi)^{-1/2}\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}m\phi} \qquad [6.56]$$

unde $(2\pi)^{-1/2}$ este o constantă de normare. Atunci, ecuaţia [6.55] este satisfăcută pentru orice valoare a lui m. Cu toate acestea, pentru ca funcţia de undă să fie *univalentă* [3], trebuie să impunem ca $\Phi_m(2\pi) = \Phi_m(0)$ sau

$$\mathrm{e}^{\mathrm{i}2\pi m} = 1. \qquad [6.57]$$

Această relaţie este satisfăcută dacă m este restrâns la întregi pozitivi, negativi sau zero. De aici rezultă că valorile proprii ale operatorului L_z sunt egale cu $m\hbar$, unde

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots \qquad [6.58]$$

iar o măsurare a componentei z a momentului cinetic orbital poate da numai valorile $0, \pm\hbar, \pm 2\hbar, \ldots$ Întrucât axa z poate fi aleasă după o direcţie arbitrară, componenta momentului cinetic orbital din jurul oricărei axe este cuantificată. Numărul cuantic m este numit în mod obişnuit *număr cuantic magnetic*, un nume care, vom vedea mai târziu, este justificat prin rolul său important în studiul mişcării particulelor încărcate în câmpuri magnetice.

Funcţiile proprii $\Phi_m(\phi)$ date de [6.56] sunt *ortonormate* pe întreg domeniul $0 \le \phi \le 2\pi$,

$$\int_0^{2\pi}\Phi^*_{m'}(\phi)\,\Phi_m(\phi)\,\mathrm{d}\phi = \delta_{mm'} \qquad [6.59]$$

ceea ce înseamnă că ele sunt normate la unitate şi că funcţiile proprii aparţinând diferitelor valori proprii ($m \neq m'$) sunt ortogonale. De asemenea, funcţiile proprii [6.56] formează un *set complet*, astfel încât orice funcţie $f(\phi)$ definită pe intervalul $0 \le \phi \le 2\pi$ se poate dezvolta sub forma

$$f(\phi) = \sum_{m=-\infty}^{+\infty} a_m\Phi_m(\phi). \qquad [6.60]$$

Coeficienţii a_m se găsesc prin înmulţirea ambilor membri ai ecuaţiei [6.60] cu $\Phi^*_{m'}(\phi)$, integrând după ϕ de la 0 la 2π şi utilizând relaţia [6.59]. Acest lucru conduce la

[3] Deşi este clar că probabilităţile şi, deci, modulul pătrat $|\Psi|^2$ al funcţiei de undă trebuie să fie funcţii continue univalente de poziţie şi timp, nu este evident că însăşi funcţia de undă Ψ ar trebui să fie de asemenea univalentă. Cu toate acestea, dacă această ultimă condiţie nu este satisfăcută, se obţin rezultate fără sens fizic (de ex. v.Blatt şi Weisskopf (1952), Anexa A, notele de picior de la p.783 şi p.787). Ar trebui subliniat faptul că cerinţa de univalenţă a funcţiei de undă se aplică doar componentei sale spaţiale. Aşa cum vom vedea în secţiunea 6.9, anumite funcţii de undă depinzând de gradele interne de libertate pot fi bivalente; în particular, acesta este cazul funcţiilor de undă de spin corespunzătoare particulelor cu spin semiîntreg.

$$a_m = \int_0^{2\pi} \Phi_m^*(\phi) f(\phi)\, d\phi . \qquad [6.61]$$

Introducând această expresie pentru a_m (în care schimbăm variabila de integrare de la ϕ la ϕ') în [6.60] şi folosind proprietatea [A.26] a funcţiei delta, observăm că funcţiile proprii $\Phi_m(\phi)$ satisfac *relaţia de închidere*

$$\sum_{m=-\infty}^{+\infty} \Phi_m^*(\phi') \Phi_m(\phi) = \delta(\phi - \phi') . \qquad [6.62]$$

Funcţiile proprii comune ale lui L^2 şi L_z

Ne întoarcem acum la problema obţinerii funcţiilor proprii comune $Y_{lm}(\theta,\phi)$ ale operatorilor L^2 şi L_z, care satisfac cele două ecuaţii cu valori proprii

$$L^2 Y_{lm}(\theta,\phi) = l(l+1)\hbar^2 Y_{lm}(\theta,\phi) \qquad [6.63]$$

şi

$$L_z Y_{lm}(\theta,\phi) = m\hbar Y_{lm}(\theta,\phi) \qquad [6.64]$$

unde valorile proprii ale lui L^2 au fost scrise ca $l(l+1)\hbar^2$. Din studiul funcţiilor proprii ale lui L_z, observăm că ecuaţia [6.64] implică faptul că funcţiile $Y_{lm}(\theta, \phi)$ trebuie să fie de forma

$$Y_{lm}(\theta,\phi) = \Theta_{lm}(\theta)\, \Phi_m(\phi) \qquad [6.65]$$

unde funcţiile $\Phi_m(\phi)$ sunt date de [6.56], cu $m = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots$

Acum, să ne întoarcem la ecuaţia [6.63]. Folosind expresia [6.17] a lui L^2 în coordonate sferice, avem

$$\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right] Y_{lm}(\theta,\phi) = -l(l+1) Y_{lm}(\theta,\phi). \qquad [6.66]$$

Înlocuind [6.65] în [6.66] şi făcând uz de [6.56], obţinem pentru $\Theta_{lm}(\theta)$ ecuaţia diferenţială

$$\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \left\{l(l+1) - \frac{m^2}{\sin^2\theta}\right\}\right]\Theta_{lm}(\theta) = 0. \qquad [6.67]$$

Sarcina noastră revine la a găsi soluţiile fizic acceptabile ale acestei ecuaţii, în domeniul $0 \le \theta < \pi$. În acest scop, este convenabil să introducem noua variabilă $w = \cos\theta$ şi noua funcţie

$$F_{lm}(w) = \Theta_{lm}(\theta) \qquad [6.68]$$

astfel încât ecuaţia [6.67] se scrie sub forma

$$\left[(1-w^2)\frac{d^2}{dw^2} - 2w\frac{d}{dw} + l(l+1) - \frac{m^2}{1-w^2}\right] F_{lm}(w) = 0 \qquad [6.69]$$

cu $-1 \le w \le 1$.

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Cazul m = 0

Cel mai uşor este să pornim cu cazul $m = 0$, pentru care ecuaţia [6.69] se reduce la

$$\left[(1-w^2)\frac{d^2}{dw^2} - 2w\frac{d}{dw} + l(l+1)\right]F_{l0}(w) = 0. \qquad [6.70]$$

Această ecuaţie diferenţială este cunoscută sub numele de *ecuaţia Legendre*. Deoarece punctul $w = 0$ este un punct obişnuit (nesingular) al acestei ecuaţii, putem încerca o soluţie serie de puteri de forma

$$F_{l0}(w) = \sum_{k=0}^{\infty} c_k w^k. \qquad [6.71]$$

Introducându-l pe [6.71] în [6.70] şi punând $\lambda = l(l+1)$, găsim că

$$\sum_{k=0}^{\infty}[k(k-1)c_k w^{k-2} - k(k-1)c_k w^k - 2kc_k w^k + \lambda c_k w^k] = 0 \qquad [6.72]$$

sau

$$\sum_{k=0}^{\infty}[k(k+1)(k+2)c_{k+2} + \{\lambda - k(k+1)\}c_k]w^k = 0. \qquad [6.73]$$

Această ecuaţie este satisfăcută atunci când coeficienţii fiecărei puteri ai lui w se anulează. Prin urmare, obţinem *relaţia de recurenţă* pentru coeficienţii c_k

$$c_{k+2} = \frac{k(k+1)-\lambda}{(k+1)(k+2)}c_k \qquad [6.74]$$

astfel încât soluţia generală serie de puteri a lui [6.70] este dată de

$$F_{l0}(w) = c_0\left[1 - \frac{\lambda}{2}w^2 - \frac{2\cdot 3-\lambda}{3\cdot 4}\frac{\lambda}{2}w^4 + \ldots\right] + c_1\left[w + \frac{1\cdot 2-\lambda}{2\cdot 3}w^3 + \frac{3\cdot 4-\lambda}{4\cdot 5}\frac{1\cdot 2-\lambda}{2\cdot 3}w^5 + \ldots\right] \qquad [6.75]$$

unde c_0 şi c_1 sunt constante arbitrare. Să notăm că prima serie de puteri care se înmulţeşte cu c_0 în dreapta ecuaţiei [6.75] conţine doar puteri *pare* ale lui w, în timp ce a doua serie de puteri (care se înmulţeşte cu c_1) conţine doar puteri *impare* ale lui w. Întrucât ecuaţia [6.70] este invariantă la substituţia lui w în $-w$, este de aşteptat apariţia de soluţii particulare, care sunt fie funcţii pare de w (când $c_1 = 0$), fie funcţii impare de w (când $c_0 = 0$). Din relaţia [6.74] observăm că dacă seria din dreapta lui [6.75] se întrerupe pentru o valoare dată a lui k, atunci pentru valori mari ale lui k avem $c_{k+2}/c_k \approx k/(k+2)$, comportare similară cu seria divergentă $\sum k^{-1}$, unde k este par sau impar. Ca urmare, ambele serii din membrul drept al [6.75] diverg pentru $w^2 = 1$, adică pentru $w = \pm 1$[4] şi, în consecinţă, nu produc o funcţie de undă acceptabilă. Astfel, pentru a fi satisfăcătoare, expresia [6.75] pentru $F_{l0}(w)$ trebuie să conţină numai un număr finit de termeni. Utilizând [6.74] şi amintindu-ne că $\lambda = l(l+1)$, observăm că prin alegerea lui l ca întreg pozitiv, sau zero

[4] Acest fapt nu este surprinzător, întrucât $w = \pm 1$ sunt puncte *singulare* (regulate) ale ecuaţiei Legendre (6.70). De exemplu, vezi Mathews şi Walker (1973).

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

sau seria pară sau cea impară din [6.75] se întrerup pentru o valoare finită a lui $k = l$. Cealaltă serie poate fi anulată, alegând $c_1 = 0$ (pentru l par), sau $c_0 = 0$ (pentru l impar). Numărul cuantic l, ale cărui valori permise sunt date de [6.76], se numeşte *număr cuantic al momentului cinetic orbital*.

Soluţiile fizic acceptabile ale ecuaţiei Legendre [6.70] care există doar pentru $l = 0, 1, 2,...$, sunt, astfel, polinoame de grad l, numite *polinoame Legendre* şi notate prin $P_l(w)$. Din discuţia de mai sus, este clar că acestea sunt unic definite, până la o constantă multiplicativă arbitrară. Prin convenţie, această constantă este aleasă astfel încât

$$P_l(1) = 1. \qquad [6.77]$$

Întrucât polinomul Legendre $P_l(w)$ este par sau impar în puterile lui w, în funcţie de paritatea lui l, avem

$$P_l(-w) = (-1)^l P_l(w). \qquad [6.78]$$

O definiţie echivalentă a polinoamelor Legendre este

$$P_l(w) = (2)^{-l}(l!)^{-1}\frac{d^l}{dw^l}(w^2 - 1)^l \qquad [6.79]$$

cunoscută ca formula lui Rodrigues. Se verifică imediat că polinoamele Legendre date de [6.79] satisfac ecuaţia Legendre [6.70] şi relaţia [6.77]. Formula lui Rodrigues poate fi folosită pentru a demonstra diferite proprietăţi importante ale polinoamelor Legendre. În particular, efectuând integrarea prin părţi, se găseşte că (v. problema 6.7)

$$\int_{-1}^{+1} P_l(w)\, P_{l'}(w)\, dw = \frac{2}{2l+1}\delta_{ll'} \qquad [6.80]$$

astfel încât polinoamele Legendre sunt ortogonale, pentru $l \neq l'$, pe domeniul $-1 \leq w \leq 1$, dar nu sunt normate la unitate. Desigur, soluţiile fizic acceptabile ale ecuaţiei Legendre [6.70] care sunt ortogonale pentru $l \neq l'$şi normate la unitate sunt uşor de construit. Din [6.80], observăm că, până la un factor de fază $\exp(i\alpha)$ de modul unitate, acestea sunt date de

$$F_{l0}(w) = \left(\frac{2l+1}{2}\right)^{1/2} P_l(w). \qquad [6.81]$$

O altă definiţie echivalentă a polinoamelor Legendre poate fi dată în termenii unei *funcţii generatoare*, prin

$$T(w,s) = (1 - 2ws + s^2)^{-1/2} = \sum_{l=0}^{\infty} P_l(w)s^l, \quad |s| < 1. \qquad [6.82]$$

Prin diferenţierea acestei funcţii generatoare în raport cu w şi s, se poate arăta că (v. problema 6.8) polinoamele Legendre satisfac relaţiile de recurenţă

$$(l+1)P_{l+1}(w) = (2l+1)wP_l(w) - lP_{l-1}(w) \qquad [6.83a]$$

şi

$$(1 - w^2)\frac{dP_l}{dw} = -lwP_l(w) + lP_{l-1}(w). \qquad [6.83b]$$

Ecuaţia diferenţială de cel mai mic ordin P_l care poate fi construită din aceste două relaţii de recurenţă este ecuaţia Legendre [6.70]. Să observăm că din [6.82] avem imediat $P_l(1) = 1$.

Polinoamele Legendre $P_l(w)$ formează un *set complet* pe intervalul $-1 \leq w \leq 1$, astfel încât orice funcţie $f(w)$ definită pe acest interval poate fi dezvoltată sub forma

$$f(w) = \sum_{l=0}^{\infty} a_l P_l(w) \qquad [6.84]$$

şi prin folosirea relaţiei [6.80], avem

$$a_l = \frac{2l+1}{2} \int_{-1}^{+1} P_l(w) f(w)\, dw. \qquad [6.85]$$

Introducând această expresie a lui a_l în [6.84] şi folosind [6.80], găsim, de asemenea, că polinoamele Legendre satisfac *relaţia de închidere*

$$\frac{1}{2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) P_l(w') P_l(w) = \delta(w - w') \qquad [6.86]$$

Primele câteva polinoame Legendre sunt

$$\begin{aligned} P_0(w) &= 1 \\ P_1(w) &= w \\ P_2(w) &= \frac{1}{2}(3w^2 - 1) \\ P_3(w) &= \frac{1}{2}(5w^3 - 3w) \\ P_4(w) &= \frac{1}{8}(35w^4 - 30w^2 + 3) \\ P_5(w) &= \frac{1}{8}(63w^5 - 70w^3 + 15w). \end{aligned} \qquad [6.87]$$

Cazul general

Având rezolvată ecuaţia Legendre [6.70], vom obţine acum soluţiile fizic acceptabile ale ecuaţiei [6.69], pentru care m nu este în mod necesar egal cu zero. Întrucât ecuaţia [6.69] este independentă de semnul lui m, soluţiile acestei ecuaţii pot fi caracterizate prin l şi $|m|$. Să definim *funcţia Legendre asociată* $P_l^{|m|}(w)$ de grad l ($l = 0, 1, 2, ...$) şi ordin $|m| \le l$ prin relaţia

$$P_l^{|m|}(w) = (1 - w^2)^{|m|/2} \frac{d^{|m|}}{dw^{|m|}} P_l(w), \qquad |m| = 0, 1, 2, \ldots \qquad [6.88]$$

Să notăm că pentru $m = 0$, avem $P_l^0(w) = P_l(w)$. Prin diferenţierea de $|m|$ ori a ecuaţiei Legendre [6.70] satisfăcută de $P_l(w)$, obţinem

$$\left[(1-w^2) \frac{d^{|m|+2}}{dw^{|m|+2}} - 2(|m|+1) w \frac{d^{|m|+1}}{dw^{|m|+1}} + \right.$$
$$\left. + \left\{ l(l+1) - |m|(|m|+1) \right\} \frac{d^{|m|}}{dw^{|m|}} \right] P_l(w) = 0. \qquad [6.89]$$

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Apoi, utilizând [6.88], găsim că $P_l^{|m|}(w)$ satisface ecuaţia

$$\left[(1-w^2)\frac{d^2}{dw^2} - 2w\frac{d}{dw} + \left\{l(l+1) - \frac{m^2}{1-w^2}\right\}\right] P_l^{|m|}(w) = 0. \qquad [6.90]$$

care este aceeaşi cu [6.69]. Cu excepţia unei constante multiplicative arbitrare, funcţiile Legendre asociate $P_l^{|m|}(w)$ sunt singurele soluţii fizic acceptabile ale ecuaţiei [6.69]. Subliniem faptul că numărul cuantic al momentului cinetic orbital l este restrâns la una din valorile $l = 0, 1, 2,...$ În ceea ce priveşte numărul cuantic magnetic $|m|$, din [6.88] observăm că deoarece $P_l(w)$ este un polinom de grad l, derivata sa de ordinul m, deci $P_l^{|m|}(w)$, se va anula dacă $|m| > l$. Astfel, pentru o valoare fixată a lui l, există $(2l+1)$ valori permise ale lui m date de

$$m = -l, -l+1, \ldots, l. \qquad [6.91]$$

Acest rezultat poate fi imediat înţeles după cum urmează. Întrucât $\mathbf{L}^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2$, valoarea medie a lui $\mathbf{L}^2$ dintr-o stare dată Ψ este

$$\langle \mathbf{L}^2 \rangle = \langle L_x^2 \rangle + \langle L_y^2 \rangle + \langle L_z^2 \rangle. \qquad [6.92]$$

Acum, deoarece L_x şi L_y sunt hermitice, $\langle L_x^2 \rangle \geq 0$ şi $\langle L_y^2 \rangle \geq 0$, astfel încât

$$\langle \mathbf{L}^2 \rangle \geq \langle L_z^2 \rangle. \qquad [6.93]$$

Luându-l pe Ψ astfel încât partea sa unghiulară să fie o funcţie proprie $Y_{lm}(\theta, \phi)$ comună lui $\mathbf{L}^2$ şi L_z, din [6.63] şi [6.64] avem

$$l(l+1) \geq m^2 \qquad [6.94]$$

şi cum l şi m pot lua doar valorile $l = 0, 1, 2,...$ şi $m = 0, \pm 1, \pm 2, ...$, observăm că m este restrâns la $(2l + 1)$ valori, pentru un l dat, date de egalitatea [6.91].

Din [6.88], să observăm că funcţiile Legendre asociate $P_l^{|m|}(w)$ sunt produsul dintre mărimea $(1-w^2)^{|m|/2}$ şi un polinom de grad $l - |m|$. Folosind relaţiile [6.78] şi [6.88], este uşor de arătat că (v. problema 6.9)

$$P_l^{|m|}(-w) = (-1)^{l-|m|} P_l^{|m|}(w). \qquad [6.95]$$

O funcţie generatoare pentru $P_l^{|m|}$ se poate obţine prin diferenţierea lui [6.82] de $|m|$ ori în raport cu w şi înmulţire cu $(1-w^2)^{|m|/2}$, cum o cere relaţia [6.88]. În acest fel obţinem

$$T_{|m|}(w,s) = \frac{(2|m|)!(1-w^2)^{|m|/2} s^{|m|}}{2^{|m|}(|m|)!(1-2ws+s^2)^{|m|+1/2}} = \qquad [6.96]$$

$$= \sum_{l=|m|}^{\infty} P_l^{|m|}(w) s^l, \quad |s| < 1.$$

De asemenea, remarcăm că funcţiile $P_l^{|m|}$ satisfac relaţiile de recurenţă (v. problema 6.10)

$$(2l+1)wP_l^{|m|}(w) = (l-|m|+1)P_{l+1}^{|m|}(w) + (l+|m|)P_{l-1}^{|m|}(w) \qquad [6.97a]$$

$$(2l+1)(1-w^2)^{1/2} P_l^{|m|-1}(w) = P_{l+1}^{|m|}(w) - P_{l-1}^{|m|}(w) \qquad [6.97b]$$

$$(1-w^2)\frac{\mathrm{d}P_l^{|m|}(w)}{\mathrm{d}t} = -lwP_l^{|m|}(w) + (l+|m|)P_{l-1}^{|m|}(w) = \qquad [6.97c]$$

$$= (l+1)wP_l^{|m|}(w) - (l+1-|m|)P_{l+1}^{|m|}(w)$$

$$(1-w^2)\frac{\mathrm{d}P_l^{|m|}(w)}{\mathrm{d}w} = (1-w^2)^{1/2}P_l^{|m|+1}(w) - |m|wP_l^{|m|}(w) = \qquad [6.97d]$$

$$= -(1-w^2)^{1/2}(l+|m|)(l-|m|+1)P_l^{|m|-1}(w) + |m|wP_l^{|m|}(w)$$

precum şi relaţiile de ortogonalitate

$$\int_{-1}^{+1} P_l^{|m|}(w)P_{l'}^{|m|}(w)\,\mathrm{d}w = \frac{2}{2l+1}\frac{(l+|m|)!}{(l-|m|)!}\delta_{ll'} \qquad [6.98]$$

În final, se poate arăta că $P_l^{|m|}$ formează un set complet.

Primele câteva funcţii Legendre asociate sunt date explicit prin relaţiile

$$\begin{aligned}
P_1^1(w) &= (1-w^2)^{1/2} \\
P_2^1(w) &= 3(1-w^2)^{1/2}w \\
P_2^2(w) &= 3(1-w^2) \\
P_3^1(w) &= \frac{3}{2}(1-w^2)^{1/2}(5w^2-1) \\
P_3^2(w) &= 15w(1-w^2) \\
P_3^3(w) &= 15(1-w^2)^{3/2}.
\end{aligned} \qquad [6.99]$$

Din [6.98] trebuie observat că funcţiile $P_l^{|m|}(w)$ nu sunt normate la unitate. Cu toate acestea, înmulţind $P_l^{|m|}(w)$ cu un factor de normare apropiat, se pot determina soluţiile fizic acceptabile $F_{lm}(w)$ ale ecuaţiei [6.69] care sunt normate la unitate, până la un factor de fază arbitrar, de modul unu. Nu le vom deduce aici, dar vom scrie soluţiile fizic admisibile corespunzătoare $\Theta_{lm}(\theta)$ ale ecuaţiei [6.67], normate astfel încât

$$\int_0^{\pi} \Theta_{l'm}^*(\theta)\,\Theta_{lm}(\theta)\sin\theta\,\mathrm{d}\theta = \delta_{ll'} \qquad [6.100]$$

Aceste funcţii sunt date, în termenii funcţiilor Legendre asociate, prin

$$\Theta_{lm}(\theta) = \begin{cases} (-1)^m\left[\dfrac{(2l+1)(l-m)!}{2(l+m)!}\right]^{1/2} P_l^{|m|}(\cos\theta), & m \geq 0 \\ (-1)^m\Theta_{l|m|}(\theta), & m < 0 \end{cases} \qquad [6.101]$$

unde alegerea factorului de fază este una convenţională.

Armonice sferice

Funcţiile proprii $Y_{lm}(\theta, \phi)$, comune operatorilor L^2 şi L_z (v.[6.63] şi [6.64]) şi normate la unu pe sfera unitate se numesc armonice sferice. Folosind relaţiile [6.65], [6.56] şi [6.101], observăm că ele sunt date, pentru valori nenegative ale lui m, de

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$Y_{lm}(\theta,\phi) = (-1)^m \left[\frac{(2l+1)(l-m)!}{4\pi(l+m)!}\right]^{1/2} P_l^m(\cos\theta)\, e^{im\phi},\ m \geq 0 \qquad [6.102a]$$

iar pentru valorile negative ale lui m, avem

$$Y_{lm}(\theta,\phi) = (-1)^m Y^*_{l,-m}(\theta,\phi) \qquad [6.102b]$$

unde convenţia de fază adoptată aici este una frecvent utilizată. Să ne amintim că numărul cuantic l poate lua numai valorile $l = 0, 1, 2, \ldots$, (v[6.76]) şi că pentru o valoare dată a lui l, valorile permise ale lui m sunt $m = -l, -l+1, \ldots, l$ (v. [6.91]).

De asemenea, din [6.65], [6.56] şi [6.101], să observăm că armonicele sferice satisfac relaţiile de ortonormare

$$\int Y^*_{l'm'}(\theta,\phi) Y_{lm}(\theta,\phi)\, d\Omega = \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} \sin\theta\, Y^*_{l'm'}(\theta,\phi) Y_{lm}(\theta,\phi)\, d\theta = \qquad [6.103]$$

$$= \delta_{ll'}\delta_{mm'}$$

unde am scris $d\Omega = \sin\theta\, d\theta\, d\phi$, iar simbolul $\int d\Omega$ semnifică faptul că integrăm pe întreg domeniul variabilelor unghiulare (θ, ϕ), şi anume

$$\int d\Omega \equiv \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} \sin\theta\, d\theta \qquad [6.104]$$

De asemenea, poate fi demonstrat că Y_{lm} formează un *set complet*, astfel încât o funcţie $f(\theta, \phi)$ poate fi dezvoltată sub forma

$$f(\theta,\phi) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} a_{lm} Y_{lm}(\theta,\phi) \qquad [6.105]$$

La utilizarea relaţiei de ortonormare [6.103], coeficienţii dezvoltării sunt daţi de

$$a_{lm} = \int Y^*_{l,m}(\theta,\phi) f(\theta,\phi)\, d\Omega \qquad [6.106]$$

Înlocuind [6.106] în [6.105] şi utilizând [6.103], obţinem *relaţia de închidere*

$$\sum_{l=0}^{+\infty} \sum_{m=-l}^{+l} Y^*_{l,m}(\theta',\phi') Y_{lm}(\theta,\phi) = \delta(\Omega - \Omega'), \qquad [6.107]$$

$$\delta(\Omega - \Omega') = \frac{\delta(\theta-\theta')\delta(\phi-\phi')}{\sin\theta}$$

Din [6.102], precum şi din studiul efectuat asupra funcţiilor Legendre asociate, este clar că $Y_{lm}(\theta, \phi)$ este produsul dintre $\exp(im\phi)$ $\sin^{|m|}\theta$ şi un polinom în $\cos\theta$ de grad $(l - |m|)$. În particular, pentru $m = 0$ şi $m = l$, avem

$$Y_{l,0}(\theta) = \left(\frac{2l+1}{4\pi}\right)^{1/2} P_l(\cos\theta) \qquad [6.108]$$

şi

$$Y_{l,l}(\theta,\phi) = (-1)^l \left[\frac{2l+1}{4\pi}\frac{(2l)!}{2^{2l}(l!)^2}\right]^{1/2} \sin^l\theta\, e^{il\phi}. \qquad [6.109]$$

Comportarea armonicelor sferice la operaţia paritate $\mathbf{r} \to -\mathbf{r}$ prezintă interes special. Prin această operaţie, coordonatele sferice (r, θ, ϕ) se transformă astfel:

$$r \to r, \quad \theta \to \pi - \theta, \quad \phi \to \phi + \pi. \qquad [6.110]$$

BCU IAŞI - CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$r \to r, \quad \theta \to \pi - \theta, \quad \phi \to \phi + \pi. \tag{6.110}$$

Astfel, dacă $\mathscr{P}$ este operatorul de paritate definit de [5.290], atunci avem

$$\mathscr{P}[Y_{lm}(\theta,\phi)] = Y_{lm}(\pi - \theta, \phi + \pi). \tag{6.111}$$

Din [6.95], avem

$$P_l^{|m|}[\cos(\pi - \theta)] = P_l^{|m|}(-\cos\theta) = (-1)^{l-|m|} P_l^{|m|}(\cos\theta) \tag{6.112}$$

în timp ce, din [6.56], deducem că

$$\Phi_m(\phi + \pi) = (-1)^m \Phi_m(\phi). \tag{6.113}$$

De aici

$$Y_{lm}(\pi - \theta, \phi + \pi) = (-1)^l Y_{lm}(\phi, \theta) \tag{6.114}$$

astfel încât Y_{lm} are paritatea lui l (par pentru l par, impar pentru l impar).

Urmând o notaţie introdusă iniţial în spectroscopie, se obişnuieşte desemnarea stărilor corespunzând valorilor $l = 0, 1, 2, 3, 4, 5, \ldots$ ale numărului cuantic al momentului orbital l al unei particule, prin simbolurile s, p, d, f, g, h, ... Atunci când există mai multe particule, pentru momentul orbital total se folosesc majusculele S, P, D, F, G, H, ... Primele câteva armonice sferice corespunzătoare stărilor s, p, d, şi f sunt enumerate în *Tabelul 6.1*, iar reprezentarea polară a distribuţiilor corespunzătoare de probabilitate

$$\left|Y_{lm}(\theta,\phi)\right|^2 = (2\pi)^{-1}\left|\Theta_{lm}(\theta)\right|^2 \tag{6.115}$$

este prezentată în fig. 6.2.

De asemenea, este interesant de studiat efectul operatorilor L_x şi L_y asupra lui Y_{lm}. În acest scop, este convenabil să introducem cei doi operatori

$$L_+ = L_x + iL_y, \quad L_- = L_x - iL_y. \tag{6.116}$$

De reţinut că aceşti operatori nu sunt hermitici, dar ei sunt reciproc adjuncţi, deoarece $L_+^\dagger = L_x - iL_y = L_-$ şi $L_-^\dagger = L_x + iL_y = L_+$. Deoarece L_x şi L_y comută cu $\mathbf{L}^2$, avem

$$\left[\mathbf{L}^2, L_\pm\right] = 0. \tag{6.117}$$

De asemenea, din relaţiile de comutare [6.9], se verifică imediat că (v. problema 6.11)

$$L_\pm L_\mp = \mathbf{L}^2 - L_z^2 \pm \hbar L_z \tag{6.118a}$$

$$\left[L_+, L_-\right] = 2\hbar L_z \tag{6.118b}$$

şi

$$\left[L_z, L_\pm\right] = \pm\hbar L_\pm. \tag{6.118c}$$

Aplicând $L_\pm$ în ambii membri ai ecuaţiei [6.64] şi utilizând [6.118c], găsim că

$$L_z(L_\pm Y_{lm}) = (m \pm 1)\hbar(L_\pm Y_{lm}) \tag{6.119}$$

De asemenea, dacă aplicăm $L_\pm$ asupra ambilor membri ai ecuaţiei [6.63] şi utilizăm faptul că $\mathbf{L}^2$ comută cu $L_\pm$, avem

$$\mathbf{L}^2(L_\pm Y_{lm}) = l(l+1)\hbar^2(L_\pm Y_{lm}). \tag{6.120}$$

BCUAS | CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tabelul 6.1 Armonicele sferice de ordin scăzut

l	m	*Armonicele sferice* $Y_{lm}(\theta, \phi)$
0	0	$Y_{0,0} = \dfrac{1}{(4\pi)^{1/2}}$
1	0	$Y_{1,0} = \left(\dfrac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cos\theta$
	±1	$Y_{1,\pm1} = \mp\left(\dfrac{3}{8\pi}\right)^{1/2} \sin\theta\, e^{\pm i\phi}$
2	0	$Y_{2,0} = \left(\dfrac{5}{16\pi}\right)^{1/2} (3\cos^2\theta - 1)$
	±1	$Y_{2,\pm1} = \mp\left(\dfrac{15}{8\pi}\right)^{1/2} \sin\theta\cos\theta\, e^{\pm i\phi}$
	±2	$Y_{2,\pm2} = \left(\dfrac{15}{32\pi}\right)^{1/2} \sin^2\theta\, e^{\pm 2i\phi}$
3	0	$Y_{3,0} = \left(\dfrac{7}{16\pi}\right)^{1/2} (5\cos^3\theta - 3\cos\theta)$
	±1	$Y_{3,\pm1} = \mp\left(\dfrac{21}{64\pi}\right)^{1/2} \sin\theta\,(5\cos^2\theta - 1)\, e^{\pm i\phi}$
	±2	$Y_{3,\pm2} = \left(\dfrac{105}{32\pi}\right)^{1/2} \sin^2\theta\cos\theta\, e^{\pm 2i\phi}$
	±3	$Y_{3,\pm3} = \mp\left(\dfrac{35}{64\pi}\right)^{1/2} \sin^3\theta\, e^{\pm 3i\phi}$

Astfel, operatorul $L_\pm$ acţionând asupra unei funcţii proprii Y_{lm} comune pentru L^2 şi L_z, generează o nouă funcţie proprie comună a acestor doi operatori, pentru care valoarea proprie a lui L^2 rămâne egală cu $l(l+1)\hbar^2$, în timp ce valoarea proprie a lui L_z este mai mare cu o unitate de $\hbar$, devenind $(m+1)\hbar$. Similar, $(L_- Y_{lm})$ este o funcţie proprie comună a lui L^2 şi L_z cu valori proprii date de $l(l+1)\hbar^2$ şi, respectiv, $(m-1)\hbar$. De aici

$$L_\pm Y_{lm}(\theta,\phi) = c_{lm}^{\pm} Y_{l,m\pm1}(\theta,\phi) \qquad [6.121]$$

unde $c_{lm}^{\pm}$ sunt constante. Cu privire la ecuaţia cu valori proprii [6.64], operatorii L_+ şi L_- sunt, deci, operatori de *creştere* şi, respectiv, de *scădere*; observăm că aceştia joacă un rol silmilar celui al operatorilor a_+ şi a_- introduşi în secţiunea 5.6 pentru studiul spectrului oscilatorului liniar armonic.

BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITY LIBRARY

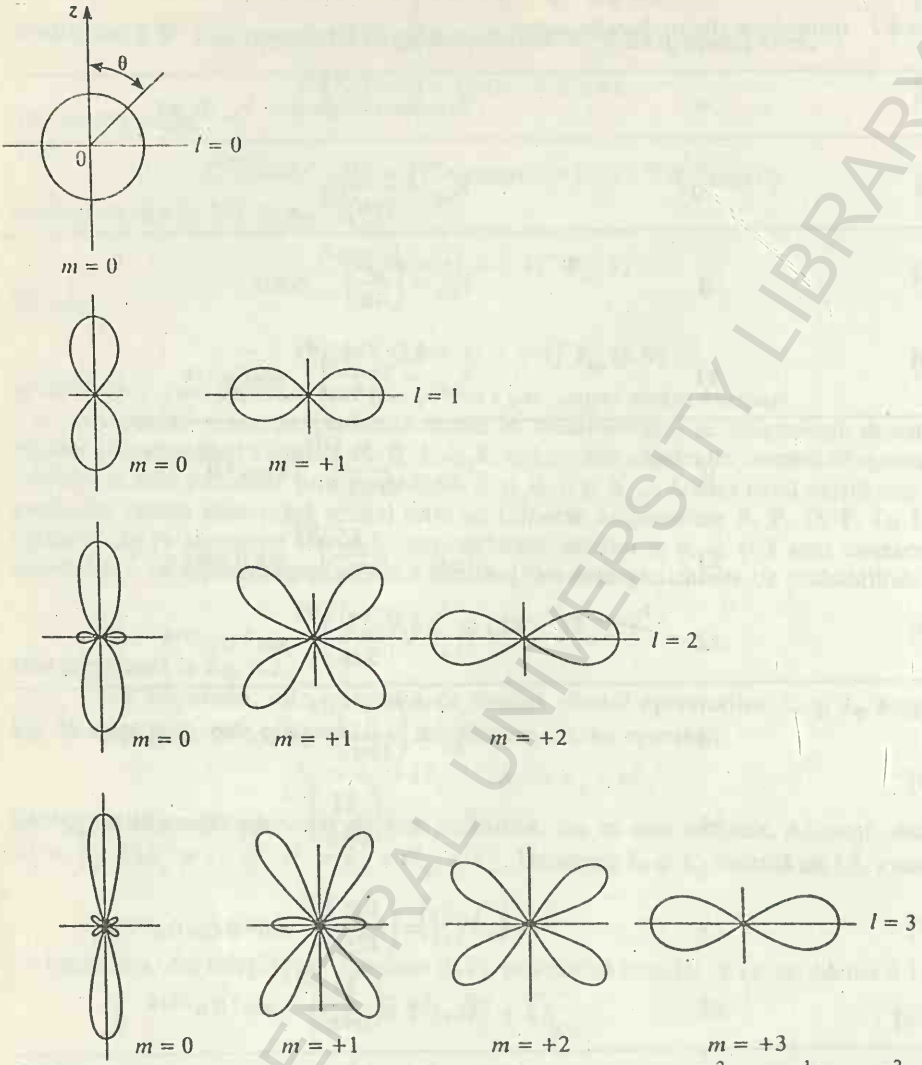


Fig.6.2 Reprezentarea polară a distribuţiilor de probabilitate $|Y_{lm}(\theta, \phi)|^2 = (2\pi)^{-1} |\Theta_{lm}(\theta)|^2$.

Pentru a obţine constantele $c_{lm}^{\pm}$ din ecuaţia [6.121], folosim expresiile [6.16a] şi [6.16b] ale operatorilor L_x şi L_y pentru scrierea lui $L_{\pm}$ în coordonate polare sferice. Rezultatul este

$$L_{\pm} = \hbar\, e^{\pm i\phi}\left[\pm\frac{\partial}{\partial\theta} + i\,\mathrm{ctg}\,\theta\frac{\partial}{\partial\phi}\right]. \qquad [6.122]$$

Din [6.64] şi [6.16c], ştim că prin aplicarea derivatei parţiale $\partial/\partial\phi$ asupra lui $Y_{lm}(\theta, \phi)$ se obţine $(im)Y_{lm}(\theta, \phi)$. Acţiunea lui $\partial/\partial\theta$ asupra lui $Y_{lm}(\theta, \phi)$ poate fi studiată folosind [6.102] şi relaţiile de recurenţă [6.97d] satisfăcute de funcţiile asociate (cu substituţia $w = \cos\theta$). În acest fel se găseşte că

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

sau

$$L_{\pm}|lm\rangle = \hbar[l(l+1) - m(m\pm 1)]^{1/2}|lm\pm 1\rangle \qquad [6.123b]$$

unde am utilizat notaţia Dirac, $|lm\rangle$ fiind exprimat în reprezentarea coordonatelor prin armonica sferică $Y_{lm}(\theta, \phi)$. Din [6.123] şi faptul că

$$L_{\pm} = \frac{1}{2}(L_x + L_y), \qquad L_y = \frac{1}{2i}(L_+ - L_-) \qquad [6.124]$$

rezultatul acţiunii operatorilor L_x şi L_y asupra lui Y_{lm} (sau $|lm\rangle$) se obţine imediat.

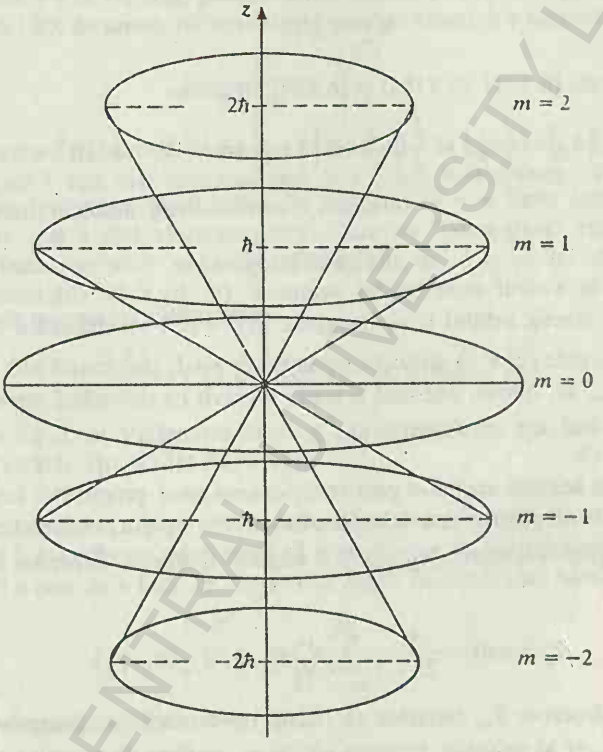


Fig.6.3 Modelul vectorial al momentului cinetic, ilustrat pentru momentul cinetic orbital **L**, când $l = 2$. Vectorul **L**, de lungime $\sqrt{l(l+1)}\,\hbar$ efectuează o mişcare de precesie în jurul axei de cuantificare, cele $(2l+1)$ proiecţii permise ale lui **L** pe această axă fiind date de $m\hbar$, cu $m = -l, -l+1, \ldots, +l$.

Să considerăm acum o particulă care este într-o stare $|lm\rangle$ a momentului cinetic orbital, astfel încât partea unghiulară a funcţiei de undă Ψ (pe care o presupunem normată la unu) este dată de $Y_{lm}(\theta, \phi)$. Astfel, avem $\mathbf{L}^2|lm\rangle = l(l+1)\,\hbar^2\,|lm\rangle$ şi $L_z|lm\rangle = m\hbar\,|lm\rangle$. Deşi am văzut că două componente ale momentului cinetic orbital nu pot fi, în general, desemnate simultan ca valori precise, cu toate acestea este posibil să spunem ceva despre componentele L_x şi L_y. Într-adevăr, din [6.123] şi [6.124], valoarea medie a lui L_x în starea $|lm\rangle$ este dată de

$$\langle L_x \rangle = \langle lm|L_x|lm\rangle = \frac{1}{2}\langle lm|L_+ + L_-|lm\rangle. \qquad [6.125]$$

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\langle L_x \rangle = \langle lm|L_x|lm\rangle = \frac{1}{2}\langle lm|L_+ + L_-|lm\rangle. \qquad [6.125]$$

Acum, din [6.123b], avem

$$\langle lm|L_\pm|lm\rangle = \hbar[l(l+1) - m(m\pm 1)]^{1/2}\langle lm|lm\pm 1\rangle = 0 \qquad [6.126]$$

unde am utilizat faptul că armonicele sferice satisfac relaţiile de ortonormare [6.103], astfel încât $\langle lm|l'm'\rangle = \delta_{ll'}\delta_{mm'}$. Astfel

$$\langle L_x \rangle = 0 \qquad [6.127a]$$

şi, similar

$$\langle L_y \rangle = 0. \qquad [6.127b]$$

Pe de altă parte, din [6.124], [6.118a] şi [6.126], obţinem

$$\langle L_x^2 \rangle = \langle L_y^2 \rangle = \frac{1}{2}\langle \mathbf{L}^2 - L_z^2 \rangle = \frac{1}{2}[l(l+1) - m^2]\hbar^2. \qquad [6.128]$$

Să notăm că atunci când $m = +l$ sau $m = -l$, astfel încât momentul cinetic orbital este "paralel", respectiv "antiparalel" cu axa z, componentele sale x şi y nu sunt nule, deşi valorile medii ale lui L_x şi L_y se anulează întotdeauna. Este convenabil să vizualizăm aceste rezultate în cadrul unui *model vectorial* (v. fig.6.3). Conform acestui model, vectorul moment cinetic orbital L, de lungime $\sqrt{l(l+1)}\,\hbar$ efectuează o mişcare de precesie în jurul axei z, cele $(2l + 1)$ proiecţii primare ale lui L pe această axă fiind date de $m\hbar$, cu $m = -l, -l+1, \ldots, +l$. Astfel, vectorul L poate fi privit ca măturând suprafaţa unui con cu înălţimea $m\hbar$, având axa de simetrie axa z, toate orientările lui L pe suprafaţa conului fiind egal probabile.

Încheiem această secţiune prin menţionarea unei proprietăţi importante a lui Y_{lm} numită *teorema de adunare* a armonicelor sferice. Fie $\mathbf{r}_1$ şi $\mathbf{r}_2$ doi vectori având unghiurile polare (θ_1, ϕ_1) şi respectiv, (θ_2, ϕ_2) şi θ unghiul dintre ei. Teorema de adunare stabileşte că

$$P_l(\cos\theta) = \frac{4\pi}{2l+1}\sum_{m=-l}^{+l} Y_{lm}^*(\theta_1,\phi_1)Y_{lm}(\theta_2,\phi_2). \qquad [6.129]$$

Să observăm că deoarece Y_{lm} satisface [6.102b], iar sumarea se efectuează după tot setul $m = -l, -l + 1, \ldots, +l$ al valorilor permise ale lui m, semnul de complex-conjugat poate fi pus fie pe $Y_{lm}(\theta_1, \phi_1)$, fie pe $Y_{lm}(\theta_2, \phi_2)$.

6.4 PARTICULA PE O SFERĂ ŞI ROTATORUL RIGID

În această secţiune vom ilustra rezultatele obţinute mai sus pe un exemplu simplu. Să considerăm o particulă de masă μ şi $\mathbf{p} = -i\hbar\nabla$ operatorul impuls în reprezentarea spaţială a mecanicii ondulatorii. Operatorul energie cinetică a particulei este dat, în această reprezentare, prin $T = \mathbf{p}^2 / 2\mu = -(\hbar^2 / 2\mu)\nabla^2$. Exprimând operatorul Laplace ∇^2 în coordonate polare sferice [5], pentru $r \neq 0$, putem scrie

[5] Vezi, de exemplu, Byron şi Fuller (1969).

BCU CLUJ CENTRUL UNIVERSITY LIBRARY

$$T = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right] \qquad [6.130a]$$

sau

$$T = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)-\frac{\mathbf{L}^2}{\hbar^2 r^2}\right] \qquad [6.130b]$$

unde am utilizat pentru operatorul $\mathbf{L}^2$ expresia [6.17].

Să presupunem acum faptul că particula este constrânsă să se mişte pe suprafaţa unei sfere de rază a. Considerând centrul sferei ca fiind originea sistemului de coordonate, r are valoarea *fixată*, $r = a$. De aici, primul termen dintre parantezele pătrate din membrul drept al ecuaţiei [6.130] nu apare, iar operatorul energie cinetică a particulei se reduce la

$$T = \frac{\mathbf{L}^2}{2\mu a^2} = \frac{\mathbf{L}^2}{2I} \qquad [6.131]$$

unde $I = \mu a^2$ reprezintă momentul de inerţie al particulei în raport cu originea. Mai mult, energia sa potenţială V este clar independentă de r. Dacă presupunem că V este independentă şi de timp, hamiltonianul particulei va fi dat de

$$H = \frac{\mathbf{L}^2}{2I} + V(\theta,\phi) \qquad [6.132]$$

iar ecuaţia Schrodinger atemporală se scrie

$$\left[\frac{\mathbf{L}^2}{2I} + V(\theta,\phi)\right]\psi(\theta,\phi) = E\,\psi(\theta,\phi). \qquad [6.133]$$

ROTATORUL RIGID ÎN ROTAŢIE

Ne vom concentra acum atenţia asupra unui caz simplu în care particula este *liberă* (exceptând faptul că este constrânsă să se deplaseze pe o sferă), astfel încât $V = 0$ şi atunci spunem că avem de a face cu un rotator rigid. În acest caz, hamiltonianul [6.132] se reduce la

$$H = \frac{\mathbf{L}^2}{2I} \qquad [6.134]$$

iar ecuaţia Schrodinger [6.133] devine

$$\frac{\mathbf{L}^2}{2I}\psi(\theta,\phi) = E\,\psi(\theta,\phi). \qquad [6.135]$$

Deoarece funcţiile proprii ale lui $\mathbf{L}^2$ sunt armonicele sferice $Y_{lm}(\theta, \phi)$, iar valorile sale proprii sunt date de $l(l+1)$ (cu $l = 0, 1, 2, ...$), observăm că funcţiile proprii ale hamiltonianului rotatorului rigid [6.134] sunt, de asemenea, armonicele sferice Y_{lm}, valorile proprii corespunzătoare energiei fiind

$$E_l = \frac{\hbar^2}{2I}l(l+1), \qquad l = 0, 1, 2, \ldots \qquad [6.136]$$

Este important de subliniat că aceste valori proprii ale energiei sunt independente de numărul cuantic m . Atunci, cele $(2l+1)$ funcţii proprii $Y_{lm}(\theta, \phi)$ cu $m = -l, -l+1, ..., +l$ corespund aceleiaşi energii, astfel încât nivelul energetic E_l are *ordinul de degenerare* $(2l+1)$. Această degenerare provine din faptul că hamiltonianul [6.134] al rotatorului rigid comută cu operatorul moment cinetic orbital $\mathbf{L}$ (v. [6.14]) şi prin urmare, este invariant

BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITY LIBRARY

faţă de rotaţii. Deci, pentru acest sistem, toate direcţiile din spaţiu sunt fizic echivalente. În secţiunea 6.3, am văzut că $m\hbar$ măsoară proiecţia momentului orbital L pe axa z, fiind astfel determinat de orientarea lui L. Degenerarea de ordinul $(2l+1)$ în raport cu numărul cuantic m rezultă, prin urmare, din faptul că hamiltonianul [6.134] este independent de această orientare, astfel încât nivelele sale energetice nu pot depinde de mărimea componentei lui L pe nici o direcţie particulară în spaţiu.

Nivele energetice de rotaţie ale moleculei biatomice

Rezultatul [6.136], care dă valorile proprii ale hamiltonianului rotatorului rigid, poate fi utilizat pentru obţinerea unei aproximaţii a nivelelor energetice de rotaţie ale unei molecule biatomice. O moleculă biatomică poate fi considerată (într-o primă aproximaţie) ca o "halteră" rigidă cu nucleele celor doi atomi A şi B fixate la distanţa r_0 (v. fig.6.4). Clasic, energia (cinetică) de rotaţie este

$$T = \frac{1}{2} I\omega^2 = \frac{(I\omega)^2}{2I} = \frac{L^2}{2I} \qquad [6.137]$$

unde ω este frecvenţa unghiulară de rotaţie (pulsaţia), I este momentul de inerţie, iar $L = I\omega$ este mărimea momentului cinetic al moleculei în raport cu axa de rotaţie, perpendiculară pe axa de simetrie a moleculei (linia care uneşte cele două nuclee) şi trecând prin centrul de masă.

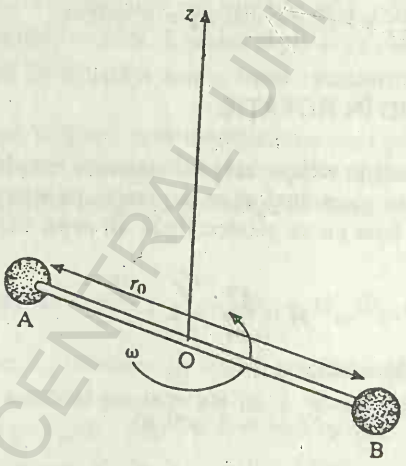


Fig.6.4 Rotaţia unei molecule biatomice, considerată ca o "halteră" rigidă, nucleele celor doi atomi A şi B fiind situaţi unul faţă de celălalt la o distanţă r_0. Rotaţia se efectuează în jurul unei axe Oz perpendiculară pe axa de simetrie a moleculei şi trecând prin centrul de masă. Energia de rotaţie clasică este $I\omega^2/2$, unde I este momentul de inerţie [6.138], iar ω este frecvenţa unghiulară a rotaţiei.

Notând cu M_A şi, respectiv, M_B masele nucleelor A şi B, iar r_A şi r_B distanţele lor faţă de centrul de masă, avem (v. fig.6.4)

$$I = M_A r_A^2 + M_B r_B^2 = \mu r_0^2 \qquad [6.138]$$

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

unde $\mu = M_A M_B/(M_A + M_B)$ reprezintă masa redusă. În obținerea rezultatului de mai sus, am utilizat relațiile $M_A r_A = M_B r_B$ și $r_0 = r_A + r_B$. Întrucât nu există energie potențială, hamiltonianul sistemului este chiar $H = L^2/2I$, astfel încât valorile proprii ale energiei sunt date de [6.136], ca și în cazul rotatorului rigid. Singura diferență constă în aceea că mărimea μ care apare în momentul de inerție [6.138] este acum masa redusă μ a celor două nuclee.

Ca exemplu, constanta $\hbar^2/2I$ are valoarea $1{,}3\times10^{-3}$ eV în starea electronică fundamentală a moleculei de HCl. Tranzițiile dintre stările de rotație care diferă prin numărul cuantic l produc o serie de linii foarte apropiate, numite *spectru de bandă*, deoarece acesta apare ca o bandă atunci când structura de linii nu este rezolvată. Spectrele pure de rotație aparțin regiunilor infraroșu îndepărtat și microunde [6].

Deci, până acum, am presupus că molecula este complet rigidă. De fapt, nucleele pot oscila în jurul pozițiilor lor de echilibru și, vom vedea în Cap.10, distanța dintre nivelele de vibrație corespunzătoare este de ordinul 0,1 eV, adică este de aproximativ o sută de ori mai mare decât distanțele tipice dintre nivelele de rotație. Tranzițiile în care *ambele* numere cuantice se schimbă, cel de vibrație ca și cel de rotație, conduc la formarea spectrelor de *vibrație-rotație* (numite și *rotovibrație*) ale moleculelor, care apar în partea de infraroșu a spectrului electromagnetic. În final, *spectrle electronice* ale moleculelor se observă atunci când modificările apar atât în stările electronice, cât și în cele de vibrație și rotație ale moleculei. Așa cum vom arăta în Cap.10, distanțele energetice tipice dintre nivelele electronice joase ale moleculelor sunt de ordinul a câțiva eV, astfel încât spectrele electronice corespunzătoare apar în regiunile ultraviolet și vizibil.

6.5 MOMENTUL CINETIC TOTAL. SPECTRUL LUI J^2 ȘI J_z

În Cap.1 am văzut că experimentele demonstrează faptul că particulelor li se poate asocia un moment cinetic intrinsec, *spinul* S, și un număr cuantic de spin s. De exemplu, electronul are un număr cuantic de spin $s = 1/2$, astfel încât componenta momentului său de spin S pe o direcție dată poate lua doar valorile $\pm \hbar/2$. Astfel de valori sunt excluse în cazul componentei momentului orbital L pe o direcție dată, care poate lua doar valorile $m\hbar$, unde $m = -l, -l+1, ..., +l$ este fie zero, fie un întreg pozitiv sau negativ (v. [6.76] și [6.91]. Acest lucru provine din condiția că funcția de undă ar trebui să aibă o valoare unică în fiecare punct din spațiu. Teoria dezvoltată până acum pentru momentul cinetic orbital nu este, prin urmare, suficient de cuprinzătoare, astfel încât să includă și momentul de spin.

Deoarece relațiile de comutare joacă un rol fundamental în mecanica cuantică, se adoptă, în continuare, următoarea definiție generală a momentului cinetic: *un operator vectorial* **J** *este un moment cinetic, atunci când componentele sale sunt operatori hermitici și satisfac relațiile de comutare*

$$\left[J_x, J_y\right] = i\hbar J_z, \quad \left[J_y, J_z\right] = i\hbar J_x, \quad \left[J_z, J_x\right] = i\hbar J_y \qquad [6.139]$$

care sunt echivalente cu relația de comutare vectorială

$$\mathbf{J} \times \mathbf{J} = i\hbar \mathbf{J}. \qquad [6.140]$$

[6] Vezi Bransden și Joachain (1983), Cap.10.

În plus, utilizând relaţiile de comutare [6.139] şi procedând ca în cazul momentului cinetic orbital (v. [6.20] şi]6.21]), se găseşte că J_u, J_v, şi J_w sunt componentele respective ale lui **J** în lungul versorilor $\hat{\mathbf{u}}$, $\hat{\mathbf{v}}$ şi $\hat{\mathbf{w}} = \hat{\mathbf{u}} \times \hat{\mathbf{v}}$, atunci

$$\left[J_u, J_v\right] = \mathrm{i}\hbar J_w, \quad \left[J_v, J_w\right] = \mathrm{i}\hbar J_u, \quad \left[J_w, J_u\right] = \mathrm{i}\hbar J_v. \qquad [6.141]$$

De asemenea, din relaţiile de comutare [6.139] se deduce faptul că pătratul momentului cinetic

$$\mathbf{J}^2 = J_x^2 + J_y^2 + J_z^2 \qquad [6.142]$$

comută cu J_x, J_y, şi J_z, şi anume

$$\left[\mathbf{J}^2, J_x\right] = \left[\mathbf{J}^2, J_y\right] = \left[\mathbf{J}^2, J_z\right] = 0. \qquad [6.143]$$

Demonstraţia este complet similară cu cea dată în secţiunea 6.1 pentru cazul momentului orbital (v. [6.13]). Vom rezuma relaţiile [6.143], scriind

$$\left[\mathbf{J}^2, \mathbf{J}\right] = 0. \qquad [6.144]$$

Deoarece $\mathbf{J}^2$ comută cu fiecare dintre componentele lui **J**, se pot găsi funcţiile proprii comune ale lui $\mathbf{J}^2$ şi **J** (de exemplu J_z). Pornind de la definirea momentului cinetic bazată pe relaţiile de comutare [6.139] şi fără adoptarea vreunei reprezentări specifice, vom obţine acum valorile proprii ale lui $\mathbf{J}^2$ şi J_z care se va vedea că includ atât valori întregi, cât şi valori semiîntregi pentru numerele cuantice ale momentului cinetic.

Valorile proprii ale lui $\mathbf{J}^2$ şi J_z sunt reale, deoarece $\mathbf{J}^2$ şi J_z sunt operatori hermitici. Mai mult, valorile proprii ale lui $\mathbf{J}^2$ trebuie să fie ori pozitive, ori zero. Din considerente care îşi vor justifica utilitatea mai târziu, vom scrie valorile proprii ale lui $\mathbf{J}^2$ sub forma $j(j+1)\hbar^2$, iar cele ale lui J_z sub forma $m\hbar$ [7], cu $j \geq 0$. Notând vectorii proprii comuni ai lui $\mathbf{J}^2$ şi J_z prin $|jm\rangle$, avem

$$\mathbf{J}^2 |jm\rangle = j(j+1)\hbar^2 |jm\rangle \qquad [6.145]$$

şi

$$J_z |jm\rangle = m\hbar |jm\rangle \qquad [6.146]$$

Întrucât valoarea medie a pătratului unui operator hermitic trebuie să fie pozitivă (sau zero), avem

$$\left\langle \mathbf{J}^2 \right\rangle = \left\langle J_x^2 \right\rangle + \left\langle J_y^2 \right\rangle + \left\langle J_z^2 \right\rangle \geq \left\langle J_z^2 \right\rangle \qquad [6.147]$$

şi rezultă

$$j(j+1) \geq m^2. \qquad [6.148]$$

Vom introduce acum operatorii de creştere şi scădere (compară cu [6.116])

$$J_+ = J_x + \mathrm{i}J_y, \quad J_- = J_x - \mathrm{i}J_y \qquad [6.149]$$

şi notăm că

$$J_+^\dagger = J_-, \quad J_-^\dagger = J_+. \qquad [6.150]$$

Ca şi în cazul momentului cinetic orbital (v. [6.117] şi [6.118]), avem relaţiile

[7] Pentru simplificarea notaţiei, vom utiliza aici simbolul m pentru numărul cuantic "magnetic" asociat operatorului J_z. Atunci când va fi necesar, vom adăuga indici şi vom scrie m_l, m_s, sau m_j pentru a desemna numerele cuantice asociate operatorilor L_z, S_z, sau J_z.

FCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\left[\mathbf{J}^2, J_\pm\right] = 0 \qquad [6.151a]$$

$$J_+ J_- = \mathbf{J}^2 - J_z^2 \pm \hbar J_z \qquad [6.151b]$$

$$\left[J_+, J_-\right] = 2\hbar J_z \qquad [6.151c]$$

şi

$$\left[J_z, J_\pm\right] = \pm\hbar J_\pm \qquad [6.151d]$$

Folosind relaţiile [6.151a] şi [6.151d], observăm că $J_\pm|jm\rangle$ sunt vectori proprii comuni pentru $\mathbf{J}^2$ şi J_z, aparţinând valorilor proprii $j(j+1)\hbar^2$ şi respectiv, $(m \pm 1)\hbar$. Într-adevăr, deoarece $[\mathbf{J}^2, J_\pm] = 0$, avem

$$\mathbf{J}^2\left(J_\pm|jm\rangle\right) = J_\pm \mathbf{J}^2|jm\rangle = j(j+1)\hbar^2\left(J_\pm|jm\rangle\right) \qquad [6.152]$$

iar din [6.151d] găsim că

$$J_z\left(J_\pm|jm\rangle\right) = J_\pm\left(J_z|jm\rangle\right) \pm \hbar J_\pm|jm\rangle = (m \pm 1)\hbar\left(J_\pm|jm\rangle\right). \qquad [6.153]$$

Prin aplicarea repetată a lui J_+ se poate construi un şir de vectori proprii ai lui J_z, cu valorile proprii $(m+1)\hbar$, $(m+2)\hbar$ ş.a.m.d., fiecare dintre aceştia fiind un vector propriu al lui $\mathbf{J}^2$ corespunzător valorii proprii $j(j+1)\hbar^2$. Similar, prin aplicarea repetată a lui J_-, se poate construi un şir de vectori proprii J_z, cu valorile proprii $(m-1)\hbar$, $(m-2)\hbar^2$ etc. şi, din nou, fiecare dintre aceştia este un vector propriu al lui $\mathbf{J}^2$ cu aceeaşi valoare proprie $j(j+1)\hbar^2$. Conform inegalităţii [6.148], pentru fiecare j trebuie să existe o valoare maximă (*top*), notată $m_T\hbar$ şi, de asemenea, o valoare proprie minimă (*bottom*) $m_B\hbar$, astfel încât scara valorilor proprii ale lui J_z să nu poată continua indefinit în orice direcţie. Ca urmare, mărimea $m_T - m_B$ trebuie să fie un întreg pozitiv sau zero

$$m_T - m_B = n, \qquad n = 0, 1, 2, \ldots \qquad [6.154]$$

Dacă J_+ este aplicat stării $|jm_T\rangle$, şirul se întrerupe şi

$$J_+|jm_T\rangle = 0. \qquad [6.155]$$

Din rezultattul de mai sus şi din [6.151b], avem

$$J_-\left(J_+|jm_T\rangle\right) = (\mathbf{J}^2 - J_z^2 - \hbar J_z)|jm_T\rangle = \\ = \left[j(j+1) - m_T^2 - m_T\right]\hbar^2|jm_T\rangle = 0 \qquad [6.156]$$

unde am utilizat relaţia $J_z|jm_T\rangle = m_T\hbar\,|jm_T\rangle$. Astfel

$$j(j+1) = m_T^2 + m_T\,. \qquad [6.157]$$

Similar, dacă J_- este aplicat stării $|jm_B\rangle$, avem

$$J_-|jm_B\rangle = 0\,. \qquad [6.158]$$

În acest caz, din relaţia de mai sus şi din [6.151b], avem

$$J_+\left(J_-|jm_B\rangle\right) = (\mathbf{J}^2 - J_z^2 + \hbar J_z)|jm_B\rangle = \\ = \left[j(j+1) - m_B^2 + m_B\right]\hbar^2|jm_B\rangle = 0 \qquad [6.159]$$

deoarece $J_z|jm_B\rangle = m_B\hbar\,|jm_B\rangle$. De aici

BCU IAŞI | CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$j(j+1) = m_B^2 - m_B . \qquad [6.160]$$

Cele două ecuaţii [6.157] şi [6.160] impun ca

$$m_T^2 + m_T = m_B^2 - m_B . \qquad [6.161]$$

Această ecuaţie are două soluţii

$$m_T = -m_B , \qquad m_T = m_B - 1 . \qquad [6.162]$$

A doua ecuaţie contrazice [6.154], astfel încât trebuie să avem $m_T = -m_B$ şi, deci, $m_T \geq 0$. Revenind la [6.157] şi folosind faptul că j este de asemenea nenegativ, găsim că singura soluţie acceptabilă a acestei ecuaţii este $m_T = j$. Astfel

$$m_T = j , \qquad m_B = -j . \qquad [6.163]$$

Acum, întrucât $m_T - m_B$ este un întreg pozitiv sau zero (v. [6.154]), $2j$ trebuie să fie, de asemenea, un întreg pozitiv sau zero, astfel încât valorile permise ale numărului cuantic j al momentului sunt

$$j = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \frac{5}{2}, \ldots \qquad [6.164]$$

Mai mult, deoarece valoarea maximă a numărului cuantic magnetic m este $m_T = j$, iar valoarea sa minimă este $m_B = -j$, valorile permise ale lui m pentru j dat sunt cele $(2j + 1)$ valori

$$-j, -j+1, \ldots, j . \qquad [6.165]$$

Definiţia noastră generală a momentului cinetic, bazată pe relaţiile de comutare [6.139], conduce, prin urmare, la valori *întregi* (inclusiv zero) şi *semiîntregi* pentru j (şi, deci, pentru m). După cum am văzut mai sus, valorile semiîntregi ale lui j sunt excluse în cazul momentului cinetic orbital, unde $j = l = 0, 1, 2$ etc. Pe de altă parte, în cazul momentului cinetic de spin, numărul cuantic j are o valoare fixată s care este un întreg (sau zero) pentru unele particule şi semiîntregi pentru altele. De pildă, pionii au spinul zero ($s = 0$), fotonii au spinul unu ($s = 1$), electronii, protonii şi neutronii au spinul 1/2, particula Ω^- (o particulă cu o masă de 1,8 ori mai mare ca a protonului şi un timp de viaţă de cca. 10^{-10} s) are spinul 3/2.

6.6 REPREZENTĂRI MATRICEALE ALE OPERATORILOR DE MOMENT CINETIC

Să considerăm vectorii proprii $|jm\rangle$ comuni pentru $\mathbf{J}^2$ şi J_z'. Aceşti vectori proprii pot fi aleşi ca fiind normaţi la unitate, $\langle jm \mid jm\rangle = 1$. În plus, vectorii proprii ai operatorilor hermitici aparţinând la diferite valori proprii sunt ortogonali. Prin urmare, putem adopta condiţiile de ortonormare

$$\langle j'm' | jm\rangle = \delta_{jj'}\delta_{mm'} . \qquad [6.166]$$

Folosind drept bază vectorii proprii $|jm\rangle$ ai lui $\mathbf{J}^2$ şi J_z, este uşor de găsit o reprezentare matriceală a operatorilor moment cinetic. Mai întâi, să observăm faptul că matricele reprezentând operatorii $\mathbf{J}^2$ şi J_z sunt diagonale, având elementele

$$(\mathbf{J}^2)_{j'm',jm} = \langle j'm' | \mathbf{J}^2 | jm\rangle = j(j+1)\hbar^2\delta_{jj'}\delta_{mm'} \qquad [6.167]$$

şi

$$(J_z)_{j'm',jm} = \langle j'm' | J_z | jm\rangle = m\hbar\delta_{jj'}\delta_{mm'} . \qquad [6.168]$$

BCU CLUJ-NAPOCA CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Pentru a găsi elementele de matrice ale lui J_x şi J_y, este convenabil să obţinem mai întâi pe cele ale operatorilor J_+ şi J_-. Astfel, remarcăm că

$$J_\pm |jm\rangle = N_\pm |jm \pm 1\rangle \qquad [6.169]$$

unde $N_\pm$ sunt factori de normare. Întrucât atât $|jm\rangle$, cât şi $|jm\pm1\rangle$, sunt normaţi la unitate, avem

$$|N_\pm|^2 = \langle jm|J_\mp J_\pm|jm\rangle = \langle jm|J_\mp J_\pm|jm\rangle = \\ = [j(j+1) - m(m\pm1)]\hbar^2 \qquad [6.170]$$

unde am utilizat [6.150] şi apoi [6.151b] pentru ultimul rând. Adoptând convenţia că $N_\pm$ sunt reali şi pozitivi, avem

$$N_\pm = [j(j+1) - m(m\pm1)]^{1/2}\hbar. \qquad [6.171]$$

Rezultă reprezentarea matriceală a lui J_+. Aceasta este

$$(J_+)_{j'm',jm} = \langle j'm'|J_+|jm\rangle = \\ = [j(j+1) - m(m+1)]^{1/2}\hbar\delta_{jj'}\delta_{mm'+1}. \qquad [6.172]$$

În acelaşi fel, găsim că

$$(J_-)_{j'm',jm} = [j(j+1) - m(m-1)]^{1/2}\hbar\delta_{jj'}\delta_{mm'-1}. \qquad [6.173]$$

Reprezentările matriceale ale lui J_x şi J_y pot fi găsite din cele ale lui J_+ şi J_- folosind relaţiile (v. [6.149])

$$J_x = \frac{1}{2}(J_+ + J_-), \quad J_y = \frac{1}{2i}(J_+ - J_-). \qquad [6.174]$$

Din rezultatele de mai sus este clar faptul că matricele care reprezintă operatorii momentului cinetic J_x, J_y, J_z, J_+, J_- şi $\mathbf{J}^2$ în baza $|jm\rangle$ sunt diagonale în j. Ca urmare, avem un număr infinit de reprezentări pentru aceste matrice, fiecare dintre ele fiind caracterizat printr-o valoare dată a lui j (j = 0, 1/2, 1, 3/2,...) şi având $2j+1$ coloane şi linii, etichetate prin valorile lui m şi, respectiv, m'. Se pot lua toate aceste reprezentări împreună pentru a forma o singură reprezentare de rang infinit sau putem considera separat fiecare dintre reprezentări ca având dimensiunea $2j+1$. Primele trei reprezentări finit dimensionale, pentru j = 0, 1/2 şi 1 sunt redate mai jos, pentru operatorii J_x, J_y, J_z şi $\mathbf{J}^2$

1. Pentru $j = 0$

$$J_x = (0), \quad J_y = (0), \quad J_z = (0), \quad \mathbf{J}^2 = (0) \qquad [6.175a]$$

unde (0) este matricea nulă de rang unu.

2. Pentru $j = 1/2$

$$J_x = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}0 & 1\\ 1 & 0\end{pmatrix}, \quad J_y = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}0 & -i\\ i & 0\end{pmatrix} \\ J_z = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & -1\end{pmatrix}, \quad \mathbf{J}^2 = \frac{3}{4}\hbar^2\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & 1\end{pmatrix}. \qquad [6.175b]$$

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

3. Pentru $j = 1$

$$J_x = \frac{\hbar}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}0 & 1 & 0\\ 1 & 0 & 1\\ 0 & 1 & 0\end{pmatrix}, \qquad J_y = \frac{\hbar}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}0 & -i & 0\\ i & 0 & -i\\ 0 & i & 0\end{pmatrix}$$

$$J_z = \frac{\hbar}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1 & 0 & 0\\ 0 & 0 & 0\\ 0 & 0 & -1\end{pmatrix}, \qquad \mathbf{J}^2 = 2\hbar^2\begin{pmatrix}1 & 0 & 0\\ 0 & 1 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix} \qquad [6.175c]$$

Deoarece momentul cinetic orbital L este un moment cinetic particular, pentru care numărul cuantic j (= l) este un întreg sau zero, pentru operatorii momentului cinetic orbital se pot utiliza reprezentările matriceale cu $j = l = 0, 1, 2,...$ De fapt, dacă j (= l) este un întreg sau zero, rezultatele fundamentale [6.167], [6.168], [6.172] şi [6.173] se pot obţine prin folosirea proprietăţilor armonicelor sferice $Y_{lm}(\theta, \phi)$, care reprezintă $|lm\rangle$ din reprezentarea coordonatelor. Într-adevăr, din [6.63], [6.64] şi proprietatea de ortonormare [6.103] a armonicelor sferice, avem

$$(\mathbf{L}^2)_{l'm',lm} = \int Y^*_{l'm'}(\theta,\phi)\,\mathbf{L}^2 Y_{lm}(\theta,\phi)\,d\Omega = \\ = l(l+1)\,\hbar^2\delta_{ll'}\delta_{mm'} \qquad [6.176]$$

şi

$$(L_z)_{l'm',lm} = \int Y^*_{l'm'}(\theta,\phi) L_z Y_{lm}(\theta,\phi)\,d\Omega = \\ = m\hbar\delta_{ll'}\delta_{mm'} \qquad [6.177]$$

în timp ce din [6.103] obţinem reprezentările matriceale ale operatorilor L_+ şi L_-

$$(L_\pm)_{l'm',lm} = \int Y^*_{l'm'}(\theta,\phi) L_\pm Y_{lm}(\theta,\phi)\,d\Omega = \\ = [l(l+1) - m(m\pm 1)]^{1/2}\hbar\delta_{ll'}\delta_{mm'\pm 1}. \qquad [6.178]$$

Modelul vectorial introdus în secţiunea 6.3 pentru a "vizualiza" momentul cinetic orbital, poate fi extins imediat asupra tuturor momentelor cinetice. Pentru aceasta, să observăm mai întâi că, din [6.172] – [6.174], avem

$$\langle J_x\rangle \equiv \langle jm|J_x|jm\rangle = 0 \qquad [6.179a]$$

şi, similar

$$\langle J_y\rangle \equiv \langle jm|J_y|jm\rangle = 0. \qquad [6.179b]$$

De asemenea, din [6.174], [6.151b] şi din faptul că $\langle jm|J_+|jm\rangle = 0$, avem

$$\langle J_x^2\rangle = \langle J_y^2\rangle = \frac{1}{2}\langle \mathbf{J}^2 - J_z^2\rangle = \frac{1}{2}[j(j+1) - m^2]\hbar^2 \qquad [6.180]$$

astfel încât momentul J poate fi considerat ca un vector de lungime $\sqrt{j(j+1)}\,\hbar$, care efectuează o mişcare de precesie în jurul axei z, cele $2j+1$ proiecţii permise ale lui J pe această axă fiind date de $m\hbar$, cu $m = -j, -j+1,..., +j$.

6.7 MOMENTUL CINETIC DE SPIN

În Cap.1 am trecut în revistă câteva din experienţele care evidenţiază că particulele "elementare" posedă un grad intern de libertate care se comportă ca un moment

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

cinetic şi este denumit *spin*. În cele ce urmează, vom utiliza simbolul **S** pentru a desemna operatorul momentului cinetic de spin al unei particule, spre deosebire de **J** pe care l-am utilizat în cele două secţiuni anterioare pentru a desemna momentul cinetic total.

Întrucât operatorul de spin **S** este un moment, componentele sale carteziene S_x, S_y şi S_z sunt operatori hermitici care satisfac relaţiile de comutare (v. [6.139])

$$\left[S_x, S_y\right] = \mathrm{i}\hbar S_z, \quad \left[S_y, S_z\right] = \mathrm{i}\hbar S_y, \quad \left[S_z, S_x\right] = \mathrm{i}\hbar S_y \qquad [6.181]$$

care se pot rescrie sub forma

$$\mathbf{S} \times \mathbf{S} = \mathrm{i}\hbar \mathbf{S}. \qquad [6.182]$$

Din teoria generală a momentului cinetic, discutată în secţiunea 6.5, ştim că pătratul operatorului moment cinetic de spin

$$\mathbf{S}^2 = S_x^2 + S_y^2 + S_z^2 \qquad [6.183]$$

comută cu S_x, S_y, şi S_z. Astfel, se pot găsi vectori proprii comuni ai lui $\mathbf{S}^2$ şi S_z, corespunzători valorilor proprii $s(s+1)\hbar^2$ şi, respectiv, $m_s\hbar$. În notaţia folosită în secţiunea 6.5, aceşti vectori proprii, normaţi la unitate, s-ar scrie $|sm_s\rangle$. Cu toate acestea, în cele ce urmează, va fi mai convenabil să-i notăm prin simbolul χ_{s,m_s}. Prin urmare, avem

$$\mathbf{S}^2 \chi_{s,m_s} = s(s+1)\hbar^2 \chi_{s,m_s} \qquad [6.184]$$

şi

$$S_z \chi_{s,m_s} = m_s \hbar \chi_{s,m_s}. \qquad [6.185]$$

Din discuţia generală din secţiunea 6.5, rezultă că numărul cuantic de spin s (de obicei, prescurtat, spin) poate fi întreg (inclusiv zero) sau semiîntreg. Particulele cu spin întreg ($s = 0, 1, 2, \ldots$) se numesc *bozoni*, iar cele având spin semiîntreg ($s = 1/2, 3/2, \ldots$) se numesc *fermioni*. În ceea ce priveşte numărul cuantic m_s, din teoria generală dezvoltată în secţiunea 6.5 ştim că acesta are $(2s + 1)$ valori permise date de $-s, -s+1, \ldots, +s$. Mai mult, din condiţia de ortonormare [6.166], avem

$$\left\langle \chi_{s,m_s'} \middle| \chi_{s,m_s} \right\rangle = \delta_{m_s m_s'}. \qquad [6.186]$$

Dacă cei $(2s+1)$ vectori proprii χ_{s,m_s} sunt folosiţi drept bază, atunci operatorii de spin S_x, S_y, S_z şi $\mathbf{S}^2$ sunt reprezentaţi prin matrice $(2s+1)\times(2s+1)$, care, desigur, sunt aceleaşi matrice ca cele care apăreau în reprezentarea $(2j+1)$-dimensională a operatorilor momentelor cinetice totale J_x, J_y, J_z şi $\mathbf{J}^2$, cu $j = s$. Vectorii proprii χ_{s,m_s} sunt reprezentaţi prin vectori coloană cu $(2s + 1)$ componente, toate componentele fiind nule, cu excepţia uneia, egală cu unu. De exemplu, în cazul spinului unu ($s = 1$), din [6.175c], observăm că

$$S_x = \frac{\hbar}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, \qquad S_y = \frac{\hbar}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 0 & -\mathrm{i} & 0 \\ \mathrm{i} & 0 & -\mathrm{i} \\ 0 & \mathrm{i} & 0 \end{pmatrix}$$

$$S_z = \frac{\hbar}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}, \qquad \mathbf{S}^2 = 2\hbar^2\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \qquad [6.187]$$

şi se verifică imediat că cei trei vectori proprii de spin

BCU IAŞI CENTRUL UNIVERSITAR LIBRARY

$$\chi_{1,1}=\begin{pmatrix}1\\0\\0\end{pmatrix}\qquad \chi_{1,0}=\begin{pmatrix}0\\1\\0\end{pmatrix}\qquad \chi_{1,-1}=\begin{pmatrix}0\\0\\1\end{pmatrix} \tag{6.188}$$

corespund valorilor proprii $+\hbar$, 0 şi, respectiv, $-\hbar$ ale lui S_z şi valorii proprii $2\hbar^2$ a lui S^2. Remarcăm că în notaţia matriceală, relaţiile de ortonormare [6.186] se citesc

$$\chi^{\dagger}_{s,m_s}\chi_{s,m_s'}=\delta_{m_s,m_s'} \tag{6.189}$$

unde $\chi^{\dagger}_{s,m_s}$, adjunctul hermitic al lui $\chi_{s,m_s'}$, este un *vector-linie*. De exemplu, adjuncţii hermitici ai vectorilor proprii de spin unu [6.188] sunt

$$\chi^{\dagger}_{1,1}=\begin{pmatrix}1 & 0 & 0\end{pmatrix}\quad \chi^{\dagger}_{1,0}=\begin{pmatrix}0 & 1 & 0\end{pmatrix}\quad \chi^{\dagger}_{1,-1}=\begin{pmatrix}0 & 0 & 1\end{pmatrix} \tag{6.190}$$

iar relaţiile de ortonormare [6.189] se pot verifica uşor prin folosirea regulilor de înmulţire a matricelor. De pildă

$$\chi^{\dagger}_{1,1}\chi_{1,1}=\begin{pmatrix}1 & 0 & 0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1\\0\\0\end{pmatrix}=1$$

$$\chi^{\dagger}_{1,1}\chi_{1,0}=\begin{pmatrix}1 & 0 & 0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}0\\1\\0\end{pmatrix}=0. \tag{6.191}$$

În reprezentarea poziţiei - în care $\mathbf{r}$ este diagonal - vectorul de stare $|\Psi(t)\rangle$ al unei particule *fără spin* este reprezentat printr-o funcţie de undă $\Psi(\mathbf{r}, t)$ care este, în general, o funcţie de trei variabile dinamice x, y, z, care îi descriu poziţia, şi de timpul t. Din discuţia anterioară, este evident faptul că, în cazul unei particule având spinul s, funcţia de undă trebuie să depindă de o *variabilă suplimentară de spin*, care să descrie orientarea spinului particulei. Într-o reprezentare în care $\mathbf{r}$ şi S_z sunt diagonale, vectorul de stare $|\Psi(t)\rangle$ va fi reprezentat, prin urmare, de către o funcţie de undă $\Psi(\mathbf{r}, t, \sigma)$, în care variabila de spin σ, desemnând componenta spinului în lungul axei z, poate lua doar $2s+1$ valori $-s\hbar$, $(-s+1)\hbar$, ... , $s\hbar$, corespunzătoare celor $2s+1$ valori posibile ale numărului cuantic m_s. Să subliniem faptul că spre deosebire de variabilele de poziţie x, y şi z care variază continuu, variabila de spin σ nu poate lua decât valori *discrete*; această variabilă nu are corespondent clasic.

Vom presupune, mai departe, că postulatele de bază ale mecanicii cuantice, discutate în Cap.5 se aplică, de asemenea, şi noii variabile de spin independente σ. În particular, putem dezvolta o funcţie de undă generală $\Psi(\mathbf{r}, t, \sigma)$ pentru o particulă având spin s, depinzând de funcţiile proprii de spin χ_{s,m_s}. Aceasta înseamnă

$$\Psi(\mathbf{r},t,\sigma)=\sum_{m_s=-s}^{+s}\Psi_{m_s}(\mathbf{r},t)\chi_{s,m_s} \tag{6.192}$$

astfel încât o particulă de spin s este descrisă printr-o funcţie de undă Ψ cu $2s+1$ componente $\Psi_{m_s}(\mathbf{r}, t)$, fiecare dintre acestea corespunzând unei valori date a variabilei de spin σ. De pildă, în cazul spinului unu, putem folosi cei trei vectori proprii de spin [6.188], pentru a scrie funcţia de undă Ψ sub forma unui vector-coloană

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\Psi(\mathbf{r},t,\sigma) = \Psi_1(\mathbf{r},t)\begin{pmatrix}1\\0\\0\end{pmatrix} + \Psi_0(\mathbf{r},t)\begin{pmatrix}0\\1\\0\end{pmatrix} + \Psi_{-1}(\mathbf{r},t)\begin{pmatrix}0\\0\\1\end{pmatrix} =$$

$$= \begin{pmatrix}\Psi_1(\mathbf{r},t)\\ \Psi_0(\mathbf{r},t)\\ \Psi_{-1}(\mathbf{r},t)\end{pmatrix} \qquad [6.193]$$

unde cele trei componente Ψ_1, Ψ_0 şi Ψ_{-1} corespunzând valorilor $+\hbar$, 0 şi respectiv, $-\hbar$ a variabilei de spin σ. Să notăm faptul că cerinţa ca funcţia de undă [6.192] să fie normată la unu se citeşte

$$\langle\Psi|\Psi\rangle = 1 \qquad [6.194a]$$

unde

$$\langle\Psi|\Psi\rangle = \int \Psi^*(\mathbf{r},t,\sigma)\Psi(\mathbf{r},t,\sigma)\,d\mathbf{r} =$$

$$= \sum_{m_s=-s}^{+s} \int \left|\Psi_{m_s}(\mathbf{r},t)\right|^2 d\mathbf{r} \qquad [6.194b]$$

şi am utilizat [6.192] şi [6.189]. De pildă, în cazul funcţiei de undă de spin unu [6.193], avem

$$\langle\Psi|\Psi\rangle = \int \left(\Psi_1^*(\mathbf{r},t)\Psi_0^*(\mathbf{r},t)\Psi_{-1}^*(\mathbf{r},t)\right)\begin{pmatrix}\Psi_1(\mathbf{r},t)\\ \Psi_0(\mathbf{r},t)\\ \Psi_{-1}(\mathbf{r},t)\end{pmatrix} d\mathbf{r} =$$

$$= \int \left[\left|\Psi_1(\mathbf{r},t)\right|^2 + \left|\Psi_0(\mathbf{r},t)\right|^2 + \left|\Psi_{-1}(\mathbf{r},t)\right|^2\right] d\mathbf{r}. \qquad [6.195]$$

Funcţia de undă σ fiind dezvoltată conform relaţiei [6.192], mărimea $\left|\Psi_{m_s}(\mathbf{r},t)\right|^2$ poate fi interpretată ca probabilitatea de a găsi particula, la momentul t, într-un element de volum $d\mathbf{r}$, *având componenta spinului pe axa z egală cu* $m_s\hbar$, cu condiţia ca funcţia de undă Ψ să fie normată la unitate. Probabilitatea ca particula să fie găsită la momentul t, într-un element de volum $d\mathbf{r}$, independent de orientarea spinului ei, este egală cu

$$\sum_{m_s=-s}^{+s} \left|\Psi_{m_s}(\mathbf{r},t)\right|^2 d\mathbf{r} \qquad [6.196]$$

iar integrala

$$\int \left|\Psi_{m_s}(\mathbf{r},t)\right|^2 d\mathbf{r} \qquad [6.197]$$

dă probabilitatea ca, la momentul t, componenta spinului după axa z să fie egală cu $m_s\hbar$. Remarcăm că dacă particula se află într-o stare proprie a lui S_z corespunzătoare unei valori definite $\overline{m}_s$ a lui m_s, funcţia sa de undă are forma

$$\Psi(\mathbf{r},t,\sigma) = \Psi_{\overline{m}_s}(\mathbf{r},t)\chi_{s,\overline{m}_s} \qquad [6.198]$$

şi, deci, toate componentele lui Ψ sunt zero, cu excepţia uneia corespunzătoare valorii $\overline{\sigma} = \overline{m}_s\hbar$ a variabilei de spin σ.

BCU "SI" CENTRALA UNIVERSITY LIBRARY

Valoarea medie a unui operator A este dată de expresia uzuală (v.[5.28])

$$\langle A \rangle = \frac{\langle \Psi | A | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \qquad [6.199]$$

unde $\langle \Psi | \Psi \rangle$ este dat de [6.194]. Utilizând relaţiile [6.192] şi [6.189], elementul de matrice $\langle \Psi | A | \Psi \rangle$ se scrie

$$\langle \Psi | A | \Psi \rangle = \int \Psi^{\dagger}(\mathbf{r}, t, \sigma) A \Psi(\mathbf{r}, t, \sigma)\, d\mathbf{r} =$$

$$= \sum_{m_s=-s}^{+s} \sum_{m_s'=-s}^{+s} \int \Psi^{*}_{m_s}(\mathbf{r}, t) A_{m_s m_s'} \Psi_{m_s'}(\mathbf{r}, t)\, d\mathbf{r} \qquad [6.200]$$

unde

$$A_{m_s m_s'} = \left\langle \chi_{s,m_s} \left| A \right| \chi_{s,m_s'} \right\rangle \qquad [6.201]$$

este o matrice $(2s+1)\times(2s+1)$ reprezentând operatorul în "spaţiul spinului".

Este important de notat faptul că variabilele de poziţie şi timp, pe de o parte, şi variabila de spin, pe de alta, se pot studia separat şi apoi pot fi reunite, utilizând relaţia [6.192]. Prin urmare, ne putem concentra atenţia asupra proprietăţilor de spin, neglijând temporar, dependenţa funcţiei de undă Ψ de variabilele de poziţie şi timp. Starea (de spin) unei particule de spin s este determinată de o funcţie de undă χ_s care este în general, o suprapunere arbitrară de $(2s+1)$ stări proprii fundamentale de spin χ_{s,m_s} şi anume

$$\chi_s = \sum_{m_s=-s}^{+s} a_{m_s} \chi_{s,m_s} \qquad [6.202]$$

unde a_{m_s} sunt coeficienţi complecşi. Dacă χ_s este normată la unu, astfel încât $\chi_s^{\dagger}\chi_s = 1$, atunci $|a_{m_s}|^2$ reprezintă probabilitatea de găsire a particulei în starea de spin χ_{s,m_s} din bază, iar din relaţiile de ortonormare [6.189] avem

$$\sum_{m_s=-s}^{+s} \left| a_{m_s} \right|^2 = 1. \qquad [6.203]$$

De asemenea, din [6.184] şi [6.202] este interesant de observat, faptul că pentru o funcţie *arbitrară* de spin χ_s avem $\mathbf{S}^2\chi_s = s(s+1)\hbar^2\chi_s$. Mai general, deoarece operatorul $\mathbf{S}^2$ nu acţionează asupra variabilelor $\mathbf{r}$ şi t, putem scrie relaţia

$$\mathbf{S}^2\Psi = s(s+1)\hbar^2\Psi \qquad [6.204]$$

pentru o funcţie de undă arbitrară [6.192] corespunzătoare unei particule de spin s. Relaţia de mai sus semnifică faptul că, spre deosebire de cazul momentului orbital, operatorul $\mathbf{S}^2$ este unul pur numeric, care poate fi scris ca

$$\mathbf{S}^2 = s(s+1)\hbar^2. \qquad [6.205]$$

În final, să remarcăm faptul că dacă interacţiile dependente de spin sunt neglijabile, astfel încât hamiltonianul H al particulei este independent de spin, funcţia de undă $\Psi(\mathbf{r}, t, \sigma)$ a unei particule de spin s va fi un simplu produs

$$\Psi(\mathbf{r}, t, \sigma) = \Psi(\mathbf{r}, t)\, \chi_s \qquad [6.206]$$

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

unde $\Psi(\mathbf{r}, t)$ est o soluţie (fără partea de spin) a ecuaţiei Schrodinger $i\hbar\,\partial\Psi / \partial t = H\Psi$, iar χ_s este funcţia de spin a particulei. În acest caz, din [6.192] şi [6.202], cele $2s+1$ componente ale funcţiei de undă sunt date de

$$\Psi_{m_s}(\mathbf{r}, t) = \Psi(\mathbf{r}, t)\, a_{m_s}. \qquad [6.207]$$

6.8 SPINUL 1/2

În această secţiune vom discuta mai în detaliu cel mai simplu caz netrivial al mecanicii cuantice incluzând spinul, şi anume cel al particulelor de spin $s = 1/2$. Teoria nerelativistă a particulelor de spin 1/2 a fost dezvoltată mai întâi de W. Pauli în 1927. Acest lucru reprezintă un caz foarte important, deoarece *electronii* şi *nucleonii* (protoni şi neutroni), unităţi constructive fundamentale în fizica nucleului şi atomului, au spinul 1/2. Mai mult decât atât, se crede, de asemenea, că toţi *hadronii* (particulele cu interacţie tare), inclusiv protonul şi neutronul, sunt alcătuite din mai mulţi constituenţi elementari, *quark* -urile, care au spinul tot 1/2.

Întrucât pentru o particulă de spin 1/2 singurele valori posibile ale lui m_s sunt $m_s = \pm 1/2$, variabila de spin poate lua doar *două* valori $+\hbar$ şi $-\hbar$ şi există doar *două* funcţii proprii de spin normate independente χ_{s,m_s}, şi anume $\chi_{1/2,1/2}$ şi $\chi_{1/2,-1/2}$. În continuare le vom nota prin α, respectiv, β. Astfel

$$\alpha \equiv \chi_{\frac{1}{2},\frac{1}{2}}, \qquad \beta \equiv \chi_{\frac{1}{2},-\frac{1}{2}} \qquad [6.208]$$

iar din [6.148] şi [6.185] observă că

$$S^2\alpha = \frac{3}{4}\hbar^2\alpha, \quad S^2\beta = \frac{3}{4}\hbar^2\beta \qquad [6.209]$$

şi

$$S_z\alpha = \frac{\hbar}{2}\alpha, \quad S_z\beta = -\frac{\hbar}{2}\beta. \qquad [6.210]$$

Cele două funcţii proprii de spin 1/2 de bază corespund stărilor *spin sus* ($\uparrow$) şi, respectiv, *spin jos* ($\downarrow$). Ele satisfac relaţiile de ortonormare (v. [6.186])

$$\langle\alpha|\alpha\rangle = \langle\beta|\beta\rangle = 1$$
$$\langle\alpha|\beta\rangle = \langle\beta|\alpha\rangle = 0. \qquad [6.211]$$

Introducând operatorii de creştere şi de scădere

$$S_\pm = S_x \pm iS_y \qquad [6.212]$$

şi utilizând relaţiile generale [6.169] şi [6.171], cu $j = 1/2$ şi $m = 1/2$, găsim că

$$S_+\alpha = 0, \qquad S_+\beta = \hbar\alpha, \qquad [6.213a]$$

$$S_-\alpha = \hbar\beta, \qquad S_-\beta = 0. \qquad [6.213b]$$

Din [6.210], [6.212] şi [6.213] putem construi un tabel care să arate cum acţionează componentele lui $\mathbf{S}$ asupra lui α şi β. Adică

BCU IAŞI | CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$S_x\alpha = \frac{\hbar}{2}\beta, \quad S_x\beta = \frac{\hbar}{2}\alpha$$

$$S_y\alpha = \frac{i\hbar}{2}\beta, \quad S_y\beta = -\frac{i\hbar}{2}\alpha \qquad [6.214]$$

$$S_z\alpha = \frac{\hbar}{2}\alpha, \quad S_z\beta = -\frac{\hbar}{2}\beta.$$

Conform relaţiei [6.192], o funcţie de undă generală pentru o particulă de spin 1/2 se poate dezvolta după cel două stări fundamentale de spin α şi β sub forma

$$\Psi(\mathbf{r}, t, \sigma) = \Psi_{1/2}(\mathbf{r}, t)\alpha + \Psi_{-1/2}(\mathbf{r}, t)\beta. \qquad [6.215]$$

Dacă ne concentrăm atenţia numai asupra variabilei de spin, conform relaţiei [6.202], putem scrie o funcţie generală de spin 1/2 de tipul

$$\chi = a\alpha + b\beta \qquad [6.216]$$

unde, pentru simplitate, am notat $\chi \equiv \chi_{1/2}$, $a \equiv a_{1/2}$ şi $b \equiv -a_{1/2}$. Dacă χ este normată la unu, astfel încât $\langle\chi|\chi\rangle = 1$, atunci, utilizând [6.211], avem

$$|a|^2 + |b|^2 = 1. \qquad [6.217]$$

Probabilitatea de a afla particula în stare α "spin-sus" (adică probabilitatea ca o măsurare a lui S_z să producă valoarea $+\hbar/2$) este de $|a|^2$, în timp ce $|b|^2$ reprezintă probabilitatea de a găsi particula în starea β "spin-jos" (adică probabilitatea ca valoarea $-\hbar/2$ să fie găsită prin măsurarea lui S_z).

Utilizând relaţia [6.204] cu $s = 1/2$, observăm că pentru o funcţie de undă arbitrară de spin 1/2 [6.215] avem $\mathbf{S}^2\Psi = (3/4)\hbar^2\Psi$, astfel încât $\mathbf{S}^2$ este un operator pur numeric

$$\mathbf{S}^2 = \frac{3}{4}\hbar^2. \qquad [6.218]$$

În plus, din [6.214] rezultă că pentru orice funcţie de undă [6.215] de spin 1/2 avem

$$S_x^2\Psi = \frac{\hbar^2}{4}\Psi \qquad [6.219]$$

cu un rezultat similar pentru S_y^2 şi S_z^2. Prin urmare, putem scrie

$$S_x^2 = S_y^2 = S_z^2 = \frac{\hbar^2}{4}. \qquad [6.220]$$

Să explorăm acum mai detaliat algebra operatorilor de spin 1/2. Din [6.213] deducem imediat că $S_+^2 = 0$ şi, deci, folosind relaţiile [6.212] şi [6.220], găsim că

$$0 = (S_x \pm iS_y)^2 = S_x^2 - S_y^2 \pm i(S_xS_y + S_yS_x) = \qquad [6.221]$$
$$= \pm i(S_xS_y + S_yS_x)$$

astfel încât

$$S_xS_y + S_yS_x = 0. \qquad [6.221]$$

Este uşor de verificat (v. problema 6.15) faptul că această relaţie este valabilă pentru orice altă pereche de componente. Dacă introducem *anticomutatorul* $[A, B]_+$ a doi operatori A şi B, definit prin relaţia

$$[A, B]_+ = AB + BA \qquad [6.223]$$

BCU IASI CENTRALA UNIVERSITY LIBRARY

avem

$$\left[S_x, S_y\right]_+ = 0, \quad \left[S_y, S_z\right]_+ = 0, \quad \left[S_z, S_x\right]_+ = 0 . \qquad [6.224]$$

Astfel încât operatorii *anticomută în perechi*. Combinând relaţiile de anticomutare de mai sus cu relaţiile de comutare fundamentale [6.181], găsim că

$$S_i S_j = \frac{i\hbar}{2} S_k \qquad [6.225]$$

unde $i, j, k = x, y$ sau z, în ordine ciclică. Această relaţie este extrem de utilă deoarece, folosită împreună cu [6.220], ne permite să reducem un produs arbitrar de operatori de spin 1/2 fie la un termen *independent de spin*, fie la un termen liniar în S_x, S_y şi S_z. De exemplu

$$S_x S_y S_z S_y S_z S_x = S_x S_y S_z S_y \left(\frac{i\hbar}{2}\right) S_y = S_x S_y S_z \frac{\hbar^2}{4}\left(\frac{i\hbar}{2}\right) =$$

$$= S_x \left(\frac{i\hbar}{2}\right) S_x \frac{\hbar^2}{4}\left(\frac{i\hbar}{2}\right) = \frac{\hbar^2}{4}\left(\frac{i\hbar}{2}\right)\frac{\hbar^2}{4}\left(\frac{i\hbar}{2}\right) = \frac{\hbar^4}{64} \qquad [6.226a]$$

şi

$$S_x S_y S_x S_y S_z S_x = S_x S_y S_x S_y \left(\frac{i\hbar}{2}\right) S_y = S_x S_y S_x \frac{\hbar^2}{4}\left(\frac{i\hbar}{2}\right) =$$

$$= S_x \left(-\frac{i\hbar}{2}\right) S_z \frac{\hbar^2}{4}\left(\frac{i\hbar}{2}\right) = \left(-\frac{i\hbar}{2}\right) S_y \left(-\frac{i\hbar}{2}\right)\frac{\hbar^2}{4}\left(\frac{i\hbar}{2}\right) = \qquad [6.226b]$$

$$= \frac{i\hbar^5}{32} S_y .$$

Drept rezultat, cel mai general operator de spin 1/2 poate fi scris sub forma

$$A = A_0 + A_x S_x + A_y S_y + A_z S_z = A_0 + \mathbf{A} \cdot \mathbf{S} \qquad [6.227]$$

unde operatorii A_0, A_x, A_y şi A_z nu depind de spin.

Din teoria generală a momentului cinetic, dezvoltată mai devreme în acest capitol, rezultă că afirmaţia, conform căreia vectorul de spin S este îndreptat într-o direcţie dată, nu poate avea nici un sens fizic. Într-adevăr, aceasta ar implica faptul că cele trei componente S_x, S_y şi S_z ar putea fi simultan măsurate cu o precizie arbitrară, ceea ce este imposibil deoarece ele nu comută. În particular, din [6.220] observăm că atunci când particula este în starea α "spin-sus" sau în starea β "spin-jos", valorile medii ale lui S_x^2 şi S_y^2 sunt date de $\langle S_x^2 \rangle = \langle S_y^2 \rangle = \hbar^2/4$, astfel încât componentele x şi y ale spinului nu sunt nule. Cu toate acestea, se poate vorbi despre o direcţie *medie* a spinului. De exemplu, dacă particula este în starea α "spin-sus", din [6.211] şi [6.214] găsim că valoarea medie a lui S_z este dată de $\langle S_z \rangle = \hbar/2$, în timp ce $\langle S_x \rangle = \langle S_y \rangle = 0$. Similar, dacă particula este într-o stare β "spin-jos", avem $\langle S_z \rangle = -\hbar/2$, în timp ce $\langle S_x \rangle = \langle S_y \rangle = 0$. În cele ce urmează, când vom spune despre o particulă de spin 1/2 că are spinul în "sus" sau în "jos", vom înţelege întodeauna acest sens de medie. Aceste rezultate, care sunt cazuri particulare ale celor obţinute în secţiunea 6.6 pentru un moment cinetic general (v. [6.179] şi [6.180]), pot fi "vizualizate" convenabil cu ajutorul modelului vectorial, analog celui ilustrat în fig. 6.5.

Dacă cei doi vectori proprii de spin 1/2 α şi β sunt folosiţi drept bază, operatorii de spin vor fi reprezentaţi prin matrice 2×2. Astfel, folosind rezultatele anterioare [6.175b] cu $j = s = 1/2$, avem

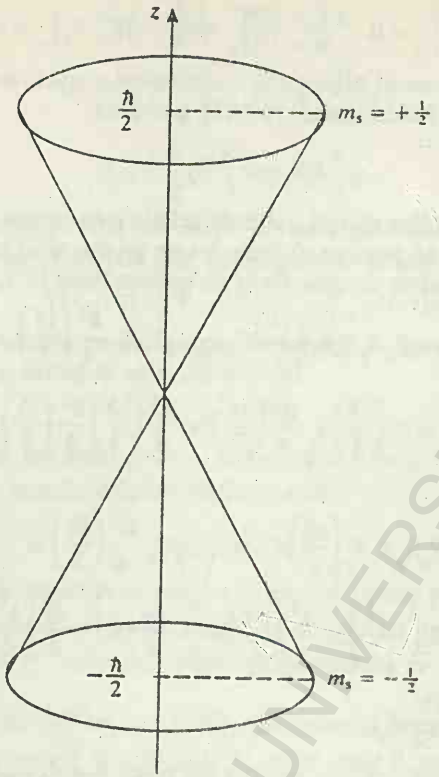


Fig.6.5 Modelul vectorial al spinului, pentru o particulă de spin 1/2. Vectorul de spin **S**, de lungime $\sqrt{3/4}\,\hbar$, efectuează o mişcare de precesie în jurul axei z, singurele proiecţii permise ale lui **S** pe axa z fiind $m_s\hbar$, cu $m_s = \pm 1/2$.

$$S_x = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad S_x = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \qquad [6.228a]$$

$$S_z = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{S}^2 = \frac{3}{4}\hbar^2\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \qquad [6.228b]$$

iar din [6.172] şi [6.173], deducem, de asemenea, că

$$S_+ = \hbar\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad S_- = \hbar\begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}. \qquad [6.229]$$

Vectorii proprii de spin 1/2 normaţi, α şi β, sunt exprimaţi prin doi vectori-coloană

$$\alpha = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \beta = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \qquad [6.230]$$

şi pot fi consideraţi drept vectorii fundamentali ai unui "spaţiu spinorial" bidimensional. În acest caz relaţiile de ortonormare [6.211] se pot scrie sub forma

$$\begin{aligned} \alpha^\dagger\alpha &= \beta^\dagger\beta = 1 \\ \alpha^\dagger\beta &= \beta^\dagger\alpha = 0 \end{aligned} \qquad [6.231]$$

BCU IAŞI \ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

unde adjuncţii hermitici $\alpha^\dagger$ şi $\beta^\dagger$ sunt vectorii-linie

$$\alpha^\dagger = \begin{pmatrix} 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \beta^\dagger = \begin{pmatrix} 0 & 1 \end{pmatrix}. \tag{6.232}$$

Din [6.216] şi [6.230], observăm că o funcţie generală χ de spin 1/2 se reprezintă acum sub forma

$$\chi = a\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + b\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}. \tag{6.233}$$

Dacă χ este normată la unu, avem

$$\chi^\dagger\chi = \begin{pmatrix} a^* & b^* \end{pmatrix}\begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = 1 \tag{6.234}$$

astfel încât $|a|^2 + |b|^2 = 1$, conform [6.217]. Mai general, dacă luăm în calcul şi coordonatele de poziţie $\mathbf{r}$ şi de timp t ale particulei, putem scrie o funcţie de undă generală [6.215] pentru o particulă de spin 1/2 sub forma unei funcţii de undă cu două componente (numită, de asemenea, funcţia de undă Pauli)

$$\begin{aligned} \Psi(\mathbf{r}, t, \sigma) &= \Psi_{1/2}(\mathbf{r}, t)\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + \Psi_{-1/2}(\mathbf{r}, t)\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \\ &= \begin{pmatrix} \Psi_{1/2}(\mathbf{r}, t) \\ \Psi_{-1/2}(\mathbf{r}, t) \end{pmatrix} \end{aligned} \tag{6.235}$$

Matricele de spin Pauli

Atunci când lucrăm cu operatorii de spin pentru spin 1/2, este convenabil să introducem operatorul vectorial Pauli $\hat{\boldsymbol{\sigma}}$ prin relaţia

$$\mathbf{S} = \frac{\hbar}{2}\hat{\boldsymbol{\sigma}} \tag{6.236}$$

Din relaţiile fundamentale de comutare [6.181], deducem imediat că

$$\left[\sigma_x, \sigma_y\right] = 2i\sigma_x, \quad \left[\sigma_x, \sigma_z\right] = 2i\sigma_x, \quad \left[\sigma_z, \sigma_x\right] = 2i\sigma_y \tag{6.237}$$

iar prin folosirea relaţiei [6.220], deducem că

$$\sigma_x^2 = \sigma_y^2 = \sigma_z^2 = 1. \tag{6.238}$$

De asemenea, din [6.224] observăm că σ_x, σ_y şi σ_z anticomută în perechi, astfel încât putem scrie

$$\left[\sigma_i, \sigma_j\right] = 2\delta_{ij}, \qquad (i, j = x, y, z). \tag{6.239}$$

Din [6.225] şi [6.236], avem, de asemenea

$$\sigma_i\sigma_j = i\sigma_k \tag{6.240}$$

unde $i, j, k = x, y$ sau z, în ordine ciclică, Din [6.239] şi [6.240] rezultă că (v. problema 6.16)

$$(\hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \mathbf{A})(\hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \mathbf{B}) = \mathbf{A} \cdot \mathbf{B} + i\hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot (\mathbf{A} \times \mathbf{B}) \tag{6.241}$$

unde $\mathbf{A}$ şi $\mathbf{B}$ sunt doi vectori, sau doi operatori vectoriali a căror componente comută cu cele ale lui $\hat{\boldsymbol{\sigma}}$. În ultimul caz, ordinea operatorilor $\mathbf{A}$ şi $\mathbf{B}$ trebuie respectată cu stricteţe în ambii membri ai ecuaţiei [6.241]. De exemplu

$$(\hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \mathbf{r})(\hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \mathbf{p}) = \mathbf{r} \cdot \mathbf{p} + i\hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot (\mathbf{r} \times \mathbf{p}). \tag{6.242}$$

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Utilizând [6.236] şi reprezentarea matriceală [6.228] a operatorilor de spin 1/2 S_x, S_y şi S_z, găsim că σ_x, σ_y, σ_z sunt reprezentaţi prin matricele

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \qquad [6.243]$$

care sunt cunoscute sub numele de *matricele de spin Pauli*. Mai observăm că urma tuturor matricelor Pauli este nulă

$$\mathrm{Tr}\,\sigma_x = \mathrm{Tr}\,\sigma_y = \mathrm{Tr}\,\sigma_z = 0 \qquad [6.244]$$

şi că

$$\det\sigma_x = \det\sigma_y = \det\sigma_z = -1 \qquad [6.245]$$

unde "det" înseamnă determinant. Mai mult, matricea unitate 2×2, I, împreună cu cele trei matrice Pauli [6.243] sunt patru matrice liniar independente. Ele formează un set complet de matrice 2×2, în sensul că o matrice arbitrară 2×2 poate fi exprimată oricând sub forma unei combinaţii liniare de I, σ_x, σ_y şi σ_z, ai cărei coeficienţi pot fi complecşi.

Valori şi funcţii proprii ale unei componente arbitrare de spin 1/2

Fie $\hat{\mathbf{n}}$ un vector cu coordonatele polare (θ, ϕ), aşa cum este prezentat în fig.6.6. Componenta vectorului de spin **S** în lungul lui $\hat{\mathbf{n}}$ este $S_n = \hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{S}$. Pentru a găsi valorile şi funcţiile proprii ale lui S_n, trebuie să rezolvăm ecuaţia cu valori proprii

$$S_n\chi = \nu\hbar\chi \qquad [[6.246]$$

unde, valoarea proprie a fost scrisă sub forma $\nu\hbar$, din considerente de convenabilitate ulterioară. Deoarece componentele carteziene ale lui $\hat{\mathbf{n}}$ sunt $(\sin\theta\cos\phi, \sin\theta\sin\phi, \cos\theta)$, cu ajutorul [6.228] găsim că

$$S_n = S_x\sin\theta\cos\theta + S_y\sin\theta\sin\phi + S_z\cos\theta = \\ = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} \cos\theta & \sin\theta\,e^{-i\phi} \\ \sin\theta\,e^{i\phi} & -\cos\theta \end{pmatrix}. \qquad [6.247]$$

Scriind funcţia de spin ca $\chi = \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$, avem

$$S_n\chi = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} a\cos\theta + b\sin\theta\,e^{-i\phi} \\ a\sin\theta\,e^{i\phi} - b\cos\theta \end{pmatrix}. \qquad [6.248]$$

De aici, ecuaţia [6.246] se reduce la un sistem de două ecuaţii liniare omogene

$$(\cos\theta - 2\nu)\,a + \sin\theta\,e^{-i\phi}\,b = 0 \qquad [6.249a]$$

$$\sin\theta\,e^{i\phi}\,a - (\cos\theta + 2\nu)\,b = 0 \qquad [6.249b]$$

care admite soluţii netriviale numai dacă

$$\begin{vmatrix} \cos\theta - 2\nu & \sin\theta\,e^{-i\phi} \\ \sin\theta\,e^{i\phi} & -(\cos\theta + 2\nu) \end{vmatrix} = 0 \qquad [6.250]$$

Determinantul din membrul stâng fiind egal cu $4\nu^2 - 1$, rezultă $\nu = \pm 1/2$.

Dacă $\nu = +1/2$, din [6.249] observăm că

$$\frac{b}{a} = \mathrm{tg}\frac{\theta}{2}\,e^{i\phi}. \qquad [6.251]$$

BCU IAŞI \ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

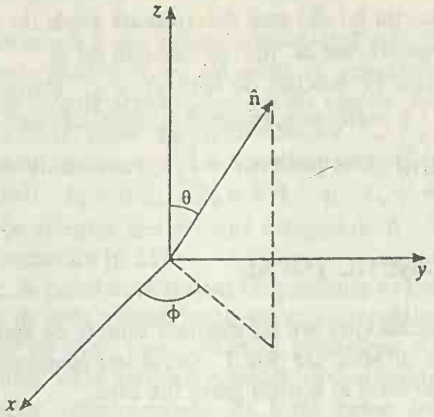


Fig.6.6 Versorul $\hat{\mathbf{n}}$ din text, având coordonatele sferice (θ, ϕ).

De aici, până un factor de fază nerelevant comun lui a şi b, funcţia de spin corespunzătoare χ, normată conform [6.234], poate fi scrisă sub forma

$$\chi_{\uparrow} = \begin{pmatrix} \cos\dfrac{\theta}{2} \\ \sin\dfrac{\theta}{2} e^{i\phi} \end{pmatrix}. \qquad [6.252]$$

Să observăm că valorile medii ale componentelor lui S în această stare $\chi\uparrow$ sunt

$$\langle S_x \rangle = \frac{\hbar}{2} \sin\theta \cos\phi$$

$$\langle S_y \rangle = \frac{\hbar}{2} \sin\theta \sin\phi \qquad [6.253]$$

$$\langle S_z \rangle = \frac{\hbar}{2} \cos\theta$$

astfel încât coordonatele polare θ şi ϕ determină direcţia lui $\langle \mathbf{S} \rangle$. În acest sens, vom spune că spinul este în "sus" pe direcţia lui $\hat{\mathbf{n}}$. Utilizând [6.233], remarcăm, de asemenea, faptul că dacă se măsoară componenta z a spinului unei particule în starea, probabilitatea de a găsi spinul în "sus"este $|a|^2 = \cos^2(\theta/2)$. Pe măsură ce θ variază între 0 şi π, $|a|^2$ variază între 1 şi 0.

Dacă $v = -1/2$, din [6.249] avem

$$\frac{b}{a} = -\operatorname{ctg}\frac{\theta}{2} e^{i\phi} \qquad [6.254]$$

iar funcţia de spin normată corespunzătoare $\chi_{\downarrow}$ poate fi scrisă (până la un factor de fază comun lui a şi b) sub forma

$$\chi_{\downarrow} = \begin{pmatrix} \sin\dfrac{\theta}{2} \\ -\cos\dfrac{\theta}{2} e^{i\phi} \end{pmatrix} \qquad [6.255]$$

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Prin calcularea valorilor medii ale coponentelor lui **S** în starea $\chi_{\downarrow}$, se verifică imediat (v. problema 6.17) faptul că direcţia lui $\langle \mathbf{S} \rangle$ este determinată acum de coordonatele polare $(\pi - \theta, \phi + \pi)$ şi vom spune că spinul este în "jos" pe direcţia lui $\hat{\mathbf{n}}$.

Este simplu de verificat că funcţiie de spin $\chi_{\uparrow}$ şi $\chi_{\downarrow}$ formează un set complet ortonormat (v. problema 6.18). De asemenea, remarcăm faptul că dacă $\theta = \phi = 0$, funcţiile de spin $\chi_{\uparrow}$ şi $\chi_{\downarrow}$ se reduc la $\alpha = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ şi, respectiv, $\beta = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$, cum era de aşteptat.

6.9 MOMENTUL CINETIC TOTAL

Să considerăm o particulă care are un moment cinetic de spin. Dacă notăm prin **S** operatorul momentului cinetic de spin, iar prin **L** operatorul momentului cinetic orbital, atunci *operatorul moment cinetic total* al acestei particule este

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S} \qquad [6.256]$$

Întrucât momentul cinetic orbital **L** şi momentul cinetic de spin **S** operează asupra unor variabile diferite (**L** operează asupra variabilelor unghiulare, iar **S** asupra variabilei de spin), toate componentele lui **L** comută cu toate componentele lui **S**. Drept rezultat, relaţiile de comutare pentru componentele lui **J** sunt aceleaşi ca şi cele pentru componentele lui **L** şi cele ale lui **S** şi sunt date de [6.139].

Mai general, să considerăm un sistem izolat de N particule. Operatorul momentului cinetic total este suma operatorilor momentelor cinetice ale particulelor individuale

$$\mathbf{J} = \sum_{i=1}^{N} \mathbf{J}_i \qquad [6.257]$$

unde **J**, operatorul moment cinetic total al particulei i, este suma dintre operatorul momentului său cinetic orbital $\mathbf{L}_i$ şi operatorul momentului său cinetic de spin $\mathbf{S}_i$

$$\mathbf{J}_i = \mathbf{L}_i + \mathbf{S}_i . \qquad [6.258]$$

Să notăm că relaţia [6.257] poate fi scrisă, de asemenea, sub forma ecuaţiei [6.256], cu condiţia că **L** desemnează în acest caz momentul cinetic *orbital total* al sistemului, aşa cum a fost definit prin [6.23], iar **S** operatorul de *spin total*

$$\mathbf{S} = \sum_{i=1}^{N} \mathbf{S}_i \qquad [6.259]$$

Am văzut la sfârşitul secţiunii 6.1 că, deoarece operatorii care acţionează asupra unor variabile independente diferite comută, toate componentele lui $\mathbf{L}_i$ comută cu toate componentele lui $\mathbf{L}_k$ dacă $i \neq k$, astfel încât componentele momentului cinetic orbital total **L** se supun aceloraşi relaţii de comutare [6.25] cu cele obţinute în cazul unei singure particule. Tot aşa, dacă $i \neq k$, toate componentele lui $\mathbf{S}_i$ comută cu toate componentele lui $\mathbf{S}_k$ şi toate componentele lui $\mathbf{J}_i$ comută cu toate componentele lui $\mathbf{J}_k$. În consecinţă, componentele operatorului de spin total [6.259], precum şi cele ale operatorului moment cinetic total [6.257], se supun, de asemenea, relaţiilor fundamentale de comutare [6.139] caracteristice momentelor cinetice.

BCU CENTRALA UNIVERSITARA

Momentul cinetic total şi rotaţiile

În secţiunea 6.2 am considerat efectul rotaţiilor spaţiale asupra unui sistem izolat de N particule *fără spin*, şi am găsit că generatorul unor rotaţii infinitesimale în jurul unei axe este componenta momentului cinetic orbital total $\mathbf{L}$ pe axa respectivă (v.[6.43]). *Proprietăţile cheie* ale generatorilor L_x, L_y şi L_z corespunzătoare rotaţiilor infinitesimale în jurul axelor x, y şi, respectiv, z sunt *relaţiile de comutare* de bază [6.25]. Similar, generatorii $L_u \equiv \hat{\mathbf{u}} \cdot \mathbf{L}$, $L_v \equiv \hat{\mathbf{v}} \cdot \mathbf{L}$ şi $L_w \equiv \hat{\mathbf{w}} \cdot \mathbf{L}$ corespunzătoare rotaţiilor infinitesimale în jurul celor trei versori ortogonali $\hat{\mathbf{u}}$, $\hat{\mathbf{v}}$ şi $\hat{\mathbf{w}} = \hat{\mathbf{u}} \times \hat{\mathbf{v}}$ satisfac relaţiile fundamentale de comutare [6.21].

Analog, în cazul unui sistem de particule având atât moment cinetic orbital, cât şi moment cinetic de spin, putem lua generatorii rotaţiilor infinitesimale în jurul axelor x, y şi z ca fiind date de către componentele carteziene J_x, J_y şi J_z ale momentului cinetic *total* $\mathbf{J}$ al sistemului, care satisfac relaţiile de comutare de bază [6.139]. În acelaşi fel, generatorii rotaţiilor infinitezimale în jurul celor trei versori ortogonali $\hat{\mathbf{u}}$, $\hat{\mathbf{v}}$ şi $\hat{\mathbf{w}} = \hat{\mathbf{u}} \times \hat{\mathbf{v}}$ pot fi luaţi ca fiind, respectiv, componentele $J_u \equiv \hat{\mathbf{u}} \cdot \mathbf{J}$, $J_v \equiv \hat{\mathbf{v}} \cdot \mathbf{J}$ şi $J_w \equiv \hat{\mathbf{w}} \cdot \mathbf{J}$ care satisfac, de asemenea, relaţiile de comutare de bază (v.[6.141]). Astfel, prin analogie cu [6.43], operatorul unitar corespunzător unei rotaţii infinitezimale de unghi $\delta\alpha$ în sens pozitiv în jurul unei axe orientate de-a lungul unui versor arbitrar $\hat{\mathbf{n}}$ este dat, în acest caz, de

$$U_{\hat{\mathbf{n}}}(\delta\alpha) = I - \frac{\mathrm{i}}{\hbar}\delta\alpha\,\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{J} \qquad [6.260]$$

şi vom spune că momentul cinetic *total* $\mathbf{J}$ al sistemului este *generatorul rotaţiilor infinitezimale* într-un spaţiu combinat, cel al variabilelor spaţiale şi de spin. Operatorul unitar corespunzător unei rotaţii finite de unghi α în jurul lui $\hat{\mathbf{n}}$ este

$$U_{\hat{\mathbf{n}}}(\delta\alpha) = \exp\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\alpha\,\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{J}\right) \qquad [6.261]$$

care este generalizarea directă a relaţiei [6.51]. Din relaţiile [6.26] şi [6.261], vectorul de stare care descrie sistemul trebuie să se transforme, deci, în urma unei rotaţii de unghi α, în jurul lui $\hat{\mathbf{n}}$, ca

$$\Psi' = U_{\hat{\mathbf{n}}}(\alpha)\,\Psi = \exp\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\alpha\,\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{J}\right)\Psi. \qquad [6.262]$$

Întrucât hamiltonianul unui sistem izolat este invariant la rotaţii, iar $\mathbf{J}$ este generatorul rotaţiilor infinitesimale, din [6.31] şi [6.260] rezultă că, pentru un sistem izolat, avem

$$[\mathbf{J}, H] = 0 \qquad [6.263]$$

astfel încât *momentul cinetic total se conservă*. Invers, dacă hamiltonianul H al unui sistem de particule comută cu operatorul moment cinetic total $\mathbf{J}$, atunci H este invariant la rotaţii. Ecuaţia [6.263] reprezintă generalizarea ecuaţiei [6.53] pentru particule sau sisteme de particule care pot avea un moment de spin. Din relaţiile [6.263] şi [6.144], rezultă că operatorii H, $\mathbf{J}^2$ şi J_z comută reciproc, astfel încât funcţiile proprii ale lui H pot fi căutate printre cele comune ale lui $\mathbf{J}^2$ şi J_z, un fapt care simplifică enorm problema cu valori proprii a lui H. Dacă valorile proprii ale lui lui $\mathbf{J}^2$ şi J_z se notează prin $j(j+1)\hbar^2$ şi, respectiv, prin $m\hbar$, valorile proprii ale energiei corespunzătoare aceleeaşi valori a lui j trebuie să fie identice. Mai mult, având în vedere faptul că nu există o direcţie preferenţială pentru un sistem izolat, valorile proprii ale energiei nu pot depinde de proiecţia momentului cinetic total pe axa z şi, deci, sunt independente de numărul cuantic m.

BUCUREŞTI CENTRUL UNIVERSITAR BIBLIOTECA

Să revenim la ecuaţia [6.262], care ne spune cum se transformă vectorul de stare care descrie un sistem, sub acţiunea unei rotaţii de unghi α în jurul versorului $\hat{\mathbf{n}}$. În cele ce urmează ne vom concentra asupra proprietăţilor transformării funcţiilor de *spin* la rotaţii. Deoarece $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$, iar momentul cinetic orbital $\mathbf{L}$ acţionează doar asupra variabilelor unghiulare, din [6.262] rezultă că la o rotaţie de unghi α în jurul lui $\hat{\mathbf{n}}$, o funcţie de spin χ_s pentru o particulă cu spin s se transformă într-o nouă funcţie de spin χ'_s, astfel încât

$$\chi'_s = \exp\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\alpha\hat{\mathbf{n}}\cdot\mathbf{S}\right)\chi_s. \qquad [6.264]$$

În particular pentru o particulă de spin 1/2 (renunţând la indicele 1/2), avem

$$\chi' = \exp\left(-\mathrm{i}\frac{\alpha}{2}\hat{\mathbf{n}}\cdot\hat{\sigma}\right)\chi = \left(I\cos\frac{\alpha}{2} - \mathrm{i}\,\hat{\mathbf{n}}\cdot\hat{\sigma}\sin\frac{\alpha}{2}\right)\chi \qquad [6.265]$$

unde I desemnează o matrice 2×2 şi am utilizat relaţiile [6.236] şi [6.241]. De exemplu, în cazul unei rotaţii de unghi α în jurul axei z, avem

$$\chi' = \left(I\cos\frac{\alpha}{2} - \mathrm{i}\sigma_z\sin\frac{\alpha}{2}\right)\chi = \begin{pmatrix} e^{-\mathrm{i}\alpha/2} & 0 \\ 0 & e^{\mathrm{i}\alpha/2}\end{pmatrix}\chi. \qquad [6.266]$$

Un obiect χ cu o coloană şi două linii care se transformă la rotaţii spaţiale conform relaţiei [6.265] se numeşte *spinor*. Remarcăm că dacă este efectuată o rotaţie completă de unghi $\alpha = 2\pi$, avem $\chi' = -\chi$. Această schimbare de semn a spinorilor la rotaţii nu trebuie să ne împiedice să-i folosim, deoarece toate elementele de matrice care dau mărimi măsurabile (cum sunt valorile medii) depind biliniar de spinori.

Să revenim acum la relaţia [6.264] care exprimă proprietatea de transformare a unei funcţii de spin generale la rotaţii. Pentru o rotaţie de unghi α în jurul axei z, avem

$$\chi'_s = \exp\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\alpha S_z\right)\chi_s. \qquad [6.267]$$

Utilizând [6.185] şi [6.202], observăm că pentru o rotaţie de unghi $\alpha = 2\pi$, avem

$$\chi'_s = \exp(-2\pi\,\mathrm{i}m_s)\,\chi_s = (-1)^{2m_s}\chi_s = (-1)^{2s}\chi_s \qquad [6.268]$$

unde am utilizat faptul că $2s$ are aceeaşi paritate cu m_s. Deci, atunci când se efectuează o rotaţie completă de unghi 2π, funcţiile de undă ale particulelor cu spin întreg revin la valorile lor originale, în timp ce funcţiile de undă ale valorilor de spin semiîntreg ($s = 1/2, 3/2,\ldots$) îşi schimbă semnul.

6.10 ADUNAREA MOMENTELOR CINETICE

În multe situaţii de interes fizic avem de a face cu sisteme al căror hamiltonian H este invariant la rotaţii şi, deci, comută cu operatorul momentului cinetic total $\mathbf{J}$ (vezi [6.263]). Ca urmare, putem căuta funcţiile proprii ale lui H printre funcţiile proprii comune ale lui $\mathbf{J}^2$ şi J_z. În consecinţă, este foarte important să determinăm funcţiile proprii comune ale lui $\mathbf{J}^2$ şi J_z.

Operatorul momentului cinetic total $\mathbf{J}$ al unui sistem este în general o sumă de operatori ale momentului cinetic, care se referă fie la un set distinct de variabile dinamice ale sistemului (cum ar fi momentul orbital $\mathbf{L}$ şi momentul de spin $\mathbf{S}$ din ecuaţia [6.256]), fie la subsisteme distincte (cum ar fi momentele individuale $\mathbf{J}_i$ din ecuaţia [6.257]).

Întrucât aceste momente cinetice "separate" a căror sumă este **J**, corespund unor cantităţi distincte, independente, acestea toate comută reciproc (adică, toate componentele unuia dintre ele comută cu toate componentele celorlalţi). În plus, componentele fiecărui moment cinetic separat satisfac relaţiile de comutare de bază [6.139]. Aşa cum s-a observat în secţiunea 6.9, rezultă că toate componentele lui **J** satisfac, de asemenea, relaţiile de comutare [6.139] caracteristice momentelor cinetice. Astfel, pot fi găsiţi vectorii proprii comuni pentru $\mathbf{J}^2$ şi J_z, care corespund valorilor proprii $j(j+1)\hbar^2$ şi, respectiv, $m\hbar$. Ca de obicei, pentru o valoare dată a lui j, numărul cuantic m poate lua $2j+1$ valori $-j, -j+1,...+j$. Acum, în general, putem obţine vectorii şi valorile proprii ale operatorilor momentelor cinetice "separate". Problema adunării constă în determinarea vectorilor şi valorilor proprii ale lui $\mathbf{J}^2$ şi J_z în funcţie de cei ai operatorilor momentelor cinetice independente, separate.

În cele ce urmează, vom trata cea mai simplă problemă de adunare şi anume aceea adunării a *două* momente cinetice care comută. În acest caz, avem

$$\mathbf{J} = \mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_2 \qquad [6.269]$$

unde $\mathbf{J}_1$ şi $\mathbf{J}_2$ sunt două momente cinetice arbitrare, corespunzătoare subsistemelor independente (sau seturi de variabile dinamice) 1 şi 2.

Fie $|j_1 m_1\rangle$ un vector propriu normal, simultan al lui $\mathbf{J}_1^2$ şi J_{1z}, astfel încât

$$\mathbf{J}_1^2 \left| j_1 m_1 \right\rangle = j_1(j_1+1)\hbar^2 \left| j_1 m_1 \right\rangle \qquad [6.270]$$

şi

$$J_{1z} \left| j_1 m_1 \right\rangle = m_1 \hbar \left| j_1 m_1 \right\rangle \qquad [6.271]$$

Similar, fie $|j_2 m_2\rangle$ un vector propriu normat, simultan al lui $\mathbf{J}_2^2$ şi J_{2z}, de unde

$$\mathbf{J}_2^2 \left| j_2 m_2 \right\rangle = j_2(j_2+1)\hbar^2 \left| j_2 m_2 \right\rangle \qquad [6.272]$$

şi

$$J_{2z} \left| j_2 m_2 \right\rangle = m_2 \hbar \left| j_2 m_2 \right\rangle. \qquad [6.273]$$

Un vector propriu normat, comun al lui $\mathbf{J}_1^2$, $\mathbf{J}_2^2$, J_{1z} şi J_{2z}, aparţinând valorilor proprii $j_1(j_1+1)\hbar^2$, $j_2(j_2+1)\hbar^2$, $m_1\hbar$ şi $m_2\hbar$ este dat, prin urmare, de "produsul direct"

$$\left| j_1 j_2 m_1 m_2 \right\rangle = \left| j_1 m_1 \right\rangle \left| j_2 m_2 \right\rangle. \qquad [6.274]$$

Pentru o valoare dată a lui j_1, m_1 poate lua una din cele $2j_1+1$ valori $-j_1, -j_1+1,..., +j_1$, iar pentru o valoare dată a lui j_2, cele $2j_2+1$ valori permise ale lui m_2 sunt $-j_2, -j_2+1, ..., +j_2$. De aici, pentru valori date ale lui j_1 şi j_2, există $(2j_1+1)(2j_2+1)$ "produse directe" [6.274] care formează un set complet ortonormat, adică o bază în "spaţiul produs" al sistemului combinat (1+2).

Este instructiv să rescriem produsele directe [6.274] într-o formă mai explicită. Să presupunem că în locul utilizării vectorului abstract $|j_1 m_1\rangle$, notăm prin $\psi_{j_1 m_1}(1)$ o funcţie proprie normată comună pentru $\mathbf{J}_1^2$ şi J_{1z} corespunzătoare valorilor proprii $j_1(j_1+1)\hbar^2$, respectiv, $m_1\hbar$. La fel, în locul utilizării vectorului abstract $|j_2 m_2\rangle$, să notăm prin $\psi_{j_2 m_2}(2)$ o funcţie proprie normată comună pentru $\mathbf{J}_2^2$ şi J_{2z} aparţinând valorilor proprii $j_2(j_2+1)\hbar^2$ şi, respectiv, $m_2\hbar$. Funcţiile proprii normate comune ale lui $\mathbf{J}_1^2$, $\mathbf{J}_2^2$, J_{1z} şi J_{2z} corespunzătoare valorilor proprii $j_1(j_1+1)\hbar^2$, $j_2(j_2+1)\hbar^2$, $m_1\hbar$, respectiv, $m_2\hbar$ sunt date de

$$\psi_{j_1 j_2 m_1 m_2}(1,2) = \psi_{j_1 m_1}(1)\,\psi_{j_2 m_2}(2) \qquad [6.275]$$

Subliniem faptul că atunci când se operează asupra lui $\psi_{j_1 j_2 m_1 m_2}(1,2)$, componentele lui $\mathbf{J}_1$ acţionează numai asupra variabilelor notate colectiv prin 1, în timp ce componentele lui $\mathbf{J}_2$ acţionează numai asupra variabilelor notate prin 2. În particular, din [6.269] şi [6.275], avem

$$\begin{aligned} J_z \psi_{j_1 j_2 m_1 m_2}(1,2) &= (J_{1z} + J_{2z})\, \psi_{j_1 m_1}(1)\, \psi_{j_2 m_2}(2) \\ &= \left[J_{1z}\, \psi_{j_1 m_1}(1)\right] \psi_{j_2 m_2}(2) + \psi_{j_1 m_1}(1) \left[J_{2z}\, \psi_{j_2 m_2}(2)\right] = \\ &= m_1 \hbar\, \psi_{j_1 m_1}(1)\, \psi_{j_2 m_2}(2) + m_2 \hbar\, \psi_{j_1 m_1}(1)\, \psi_{j_2 m_2}(2) = \\ &= (m_1 + m_2)\, \hbar\, \psi_{j_1 j_2 m_1 m_2}(1,2) \end{aligned} \qquad [6.276]$$

ceea ce înseamnă că $\psi_{j_1 j_2 m_1 m_2}(1,2)$ este de asemenea o funcţie proprie a lui J_z, corespunzătoare valorii proprii $(m_1+m_2)\hbar$. În funcţie de vectorii proprii abstracţi, putem scrie rezultatul de mai sus sub forma

$$J_z \left| j_1 j_2 m_1 m_2 \right\rangle = (m_1 + m_2)\, \hbar \left| j_1 j_2 m_1 m_2 \right\rangle. \qquad [6.277]$$

Faptul că funcţiile proprii comune ale lui $\mathbf{J}_1^2$, $\mathbf{J}_2^2$, J_{1z} şi J_{2z} sunt, de asemenea, funcţii proprii ale lui J_z, putea fi anticipat observând că $J_z = J_{1z} + J_{2z}$ comută cu $\mathbf{J}_1^2$, $\mathbf{J}_2^2$, J_{1z} şi J_{2z}.

Să considerăm acum operatorul $\mathbf{J}^2$. Din [6.269] avem

$$\mathbf{J}^2 = (\mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_2)^2 = \mathbf{J}_1^2 + \mathbf{J}_2^2 + 2\, \mathbf{J}_1 \cdot \mathbf{J}_2. \qquad [6.278a]$$

Deoarece toate componentele lui $\mathbf{J}_1$ comută cu componentele lui $\mathbf{J}_2$ şi cum $[\mathbf{J}_1^2, \mathbf{J}_1] = [\mathbf{J}_2^2, \mathbf{J}_2] = 0$, rezultă că $\mathbf{J}^2$ comută cu $\mathbf{J}_1^2$ şi $\mathbf{J}_2^2$. Cu toate acestea, deoarece

$$\mathbf{J}_1 \cdot \mathbf{J}_2 = J_{1x} J_{2x} + J_{1y} J_{2y} + J_{1z} J_{2z} \qquad [6.278b]$$

şi întrucât J_{1z} nu comută cu J_{1x} şi J_{1y}, observăm că $\mathbf{J}^2$ *nu* comută cu J_{1z}; la fel, $\mathbf{J}^2$ *nu* comută cu J_{2z}. În consecinţă, funcţiile proprii comune ale lui $\mathbf{J}^2$ şi J_z sunt funcţii proprii ale lui $\mathbf{J}_1^2$ şi $\mathbf{J}_2^2$, dar nu (în general) şi ale lui J_{1z} şi J_{2z}. Prin urmare, există două descrieri ale sistemului, complete dar distncte: ori prin funcţiile proprii ale lui $\mathbf{J}_1^2$, $\mathbf{J}_2^2$, J_{1z} şi J_{2z}, exprimate de [6.275], ori prin funcţiile proprii ale lui $\mathbf{J}_1^2$, $\mathbf{J}_2^2$, $\mathbf{J}^2$ şi J_z. Pe acestea din urmă (normate la unu) le vom nota prin $\Phi_{j_1 j_2}^{jm}(1,2)$. Astfel, în particular, avem

$$\mathbf{J}^2 \Phi_{j_1 j_2}^{jm}(1,2) = j(j+1)\, \hbar^2 \Phi_{j_1 j_2}^{jm}(1,2) \qquad [6.279]$$

şi

$$J_z \Phi_{j_1 j_2}^{jm}(1,2) = m \hbar\, \Phi_{j_1 j_2}^{jm}(1,2). \qquad [6.280]$$

Similar cu funcţiile $\psi_{j_1 j_2 m_1 m_2}(1,2)$, funcţiile $\Phi_{j_1 j_2}^{jm}(1,2)$ formează un set complet ortonormat şi, deci, constituie o altă bază în "spaţiul produs" al sistemului (1+2). Aceste două baze ale funcţiilor proprii ortonormate pot fi corelate pritr-o transformare *unitară*

$$\Phi_{j_1 j_2}^{jm}(1,2) = \sum_{m_1 m_2} \left\langle j_1 j_2 m_1 m_2 \right| \left. jm \right\rangle \psi_{j_1 j_2 m_1 m_2}(1,2) \qquad [6.281]$$

BCU MASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

unde sumarea trebuie să fie efectuată doar după m_1 şi m_2, deoarece j_1 şi j_2 sunt presupuse ca având valori fixate. Coeficienţii $\langle j_1 j_2 m_1 m_2 | jm \rangle$ ai acestei transformări unitare se numesc *coeficienţi de adunare vectorială* sau *coeficienţi Clebsch-Gordan*. În notaţia Dirac, putem scrie transformarea unitară [6.281] sub forma

$$\left| j_1 j_2 jm \right\rangle = \sum_{m_1 m_2} \left\langle j_1 j_2 m_1 m_2 \left| jm \right\rangle \right| j_1 j_2 m_1 m_2 \rangle \qquad [6.282]$$

unde $| j_1 j_2 m_1 m_2 \rangle$ este dat de [6.274].

Tabelul 6.2 Valorile permise ale $(m_1 m_2)$ şi $(j\ m)$ pentru $j_1 = 1$ şi $j_2 = 3/2$

m_1	m_2	m	j
1	3/2	5/2	5/2
0	3/2	3/2	5/2, 3/2
1	1/2		
−1	3/2		
0	1/2	1/2	5/2, 3/2, 1/2
1	−1/2		
−1	1/2		
0	−1/2	−1/2	5/2, 3/2, 1/2
1	−3/2		
−1			
	−1/2	−3/2	5/2, 3/2
0	−3/2		
−1	−3/2	−5/2	5/2
Total: $(2j_1 + 1)(2j_2 + 1) = 12$		Total: $\sum_{j=\lvert j_1 - j_2 \rvert}^{j_1 + j_2} (2j + 1) = 12$	

Pentru a găsi valorile permise ale lui j pentru j_1 şi j_2 daţi, vom proceda după cum urmează. Vom observa mai întâi faptul că, deoarece $\psi_{j_1 j_2 m_1 m_2}$ este o funcţie proprie a lui J_z aparţinând valorii proprii $(m_1 + m_2)\hbar$ (v.[6.276], trebuie să avem

$$m = m_1 + m_2 \qquad [6.283]$$

astfel încât suma dublă din [6.282] se reduce la una singură. Cu alte cuvinte, coeficienţii Clebsch-Gordan trebuie să se anuleze cu excepţia cazului în care $m = m_1 + m_2$:

$$\left\langle j_1 j_2 m_1 m_2 \left| jm \right\rangle \right. = 0 \qquad \text{dacă} \qquad m \neq m_1 + m_2 . \qquad [6.284]$$

Mai mult, deoarece valorile maxime permise ale lui m_1 şi m_2 sunt date de j_1 şi j_2, relaţia [6.283] ne spune că valoarea maximă posibilă a lui m este $j_1 + j_2$. Cum m poate lua numai

CUJAE CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

cele $2j+1$ valori $-j, -j+1, \ldots +j$, rezultă că valoarea maximă posibilă a lui j este $j_1 + j_2$. Remarcăm, deci, faptul că pentru $j = j_1 + j_2$ şi $m = j_1 + j_2$, există doar un singur termen din suma din dreapta ecuaţiei [6.282] şi anume cea care corespunde la $m_1 = j_1$ şi $m_2 = j_2$. Astfel

$$\Phi_{j_1 j_2}^{j_1+j_2, j_1+j_2}(1,2) = \left\langle j_1 j_2 j_1 j_2 \middle| j_1 + j_2, j_1 + j_2 \right\rangle \psi_{j_1 j_2 j_1 j_2}(1,2) \qquad [6.285]$$

şi deoarece funcţiile proprii $\Phi_{j_1 j_2}^{jm}$ şi $\psi_{j_1 j_2 m_1 m_2}$ sunt normate la unitate, avem

$$\left| \left\langle j_1 j_2 j_1 j_2 \middle| j_1 + j_2, j_1 + j_2 \right\rangle \right| = 1. \qquad [6.286]$$

În continuare, să considerăm o stare $\Phi_{j_1 j_2}^{jm}$ pentru care $m = j_1 + j_2 - 1$. În acest caz, există două posibilităţi pentru valorile m_1 şi m_2: putem avea fie $m_1 = j_1$ şi $m_2 = j_2 - 1$, ori $m_1 = j_1 - 1$ şi $m_2 = j_2$. Astfel, o stare $\Phi_{j_1 j_2}^{j_1+j_2, j_1+j_2-1}$ trebuie să fie o combinaţie liniară de două funcţii proprii liniar independente $\psi_{j_1 j_2 j_1 j_2 - 1}$ şi $\psi_{j_1 j_2 j_1 - 1 j_2}$. Mai mult, există două asemenea combinaţii liniare, una dintre ele aparţinând setului de funcţii proprii cu $j = j_1 + j_2$, în timp ce cealaltă combinaţie (ortogonală) trebuie să fie membru al unui set de funcţii proprii pentru care valoarea maximă a lui m este $j_1 + j_2 - 1$. Prin urmare, acest din urmă set trebuie să fie astfel încât $j = j_1 + j_2 - 1$. Procedând la fel şi cu stările $\Phi_{j_1 j_2}^{jm}$, cu $m = j_1 + j_2 - 2$, observăm că există trei stări liniar independente de acest tip, corespunzătoare valorilor $j = j_1 + j_2$, $j_1 + j_2 - 1$ şi, respectiv, $j_1 + j_2 - 2$. Repetând succesiv acest argument, se găseşte că valoarea minimă a lui j este $|j_1 - j_2|$, deoarece atunci când j atinge această valoare minimă, toate combinaţiile au fost epuizate. Acest lucru se verifică imediat, observând că trebuie să existe acelaşi număr de funcţii proprii în baza $\{\Phi_{j_1 j_2}^{jm}\}$ ca şi în baza $\{\psi_{j_1 j_2 m_1 m_2}\}$. Aşa cum am arătat mai sus, ultimul set conţine $(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$ funcţii proprii. Acum, pentru fiecare valoare a lui j există $2j + 1$ valori ale lui m, astfel încât numărul total de funcţii proprii $\Phi_{j_1 j_2}^{jm}$ este dat de

$$\sum_{j=|j_1-j_2|}^{j_1+j_2} (2j + 1) = (2j_1 + 1)(2j_2 + 1). \qquad [6.287]$$

Acest lucru este ilustrat în *Tabelul 6.2* pentru cazul $j_1 = 1$, $j_2 = 3/2$, unde numărul de combinaţii (m_1, m_2) şi (jm) este acelaşi şi egal cu 12.

Prin urmare, am obţinut următorul rezultat fundamental: pentru valori date ale lui j_1 şi j_2, valorile permise ale lui j sunt

$$|j_1 - j_2|, \quad |j_1 - j_2| + 1, \quad \ldots, \quad j_1 + j_2 \qquad [6.288]$$

astfel încât cele trei numere cuantice ale momentului cinetic total j_1, j_2 şi j trebuie să satisfacă *dubla inegalitate (condiţia triunghiului)*

$$|j_1 - j_2| \le j \le j_1 + j_2 \qquad [6.289]$$

Mai mult, pentru fiecare valoare j există $2j+1$ funcţii proprii $\Phi_{j_1 j_2}^{jm}$, cu $m = -j, -j+1, \ldots, +j$.

Coeficienţii Clebsch-Gordan $\langle j_1 j_2 m_1 m_2 | jm \rangle$ se pot determina prin aplicarea operatorilor $J_\pm = J_x \pm i J_y$ în ecuaţia [6.281] (sau [6.282]), astfel încât se obţin relaţiile de recurenţă necesare. Mai întâi de toate, din discuţia noastră anterioară rezultă faptul că ele

trebuie să satisfacă *regulile de selecţie* [6.283] şi [6.289]. Mai mult decât atât, pentru ca această determinare să nu fie ambiguă, trebuie specificate fazele relative ale vectorilor proprii $|j_1 j_2 m_1 m_2\rangle$ şi $|j_1 j_2 jm\rangle$.

Tabelul 6.3 Coeficienţii Clebsch-Gordan

$\left\langle j_1 \tfrac{1}{2} m_1 m_2 \middle| jm \right\rangle$

j	$m_2 = \frac{1}{2}$	$m_2 = -\frac{1}{2}$
$j_1 + 1/2$	$\left(\frac{j_1 + m + \frac{1}{2}}{2j_1 + 1}\right)^{1/2}$	$\left(\frac{j_1 - m + \frac{1}{2}}{2j_1 + 1}\right)^{1/2}$
$j_1 - 1/2$	$-\left(\frac{j_1 - m + \frac{1}{2}}{2j_1 + 1}\right)^{1/2}$	$\left(\frac{j_1 + m + \frac{1}{2}}{2j_1 + 1}\right)^{1/2}$

$\left\langle j_1 1 m_1 m_2 \middle| jm \right\rangle$

j	$m_2 = 1$	$m_2 = 0$	$m_2 = -1$
$j_1 + 1$	$\left[\frac{(j_1 + m)(j_1 + m + 1)}{(2j_1 + 1)(2j_1 + 2)}\right]^{1/2}$	$\left[\frac{(j_1 - m + 1)(j_1 + m + 1)}{(2j_1 + 1)(j_1 + 1)}\right]^{1/2}$	$\left[\frac{(j_1 - m)(j_1 - m + 1)}{(2j_1 + 1)(2j_1 + 2)}\right]^{1/2}$
j_1	$-\left[\frac{(j_1 + m)(j_1 - m + 1)}{2j_1(j_1 + 1)}\right]^{1/2}$	$\left[\frac{m^2}{j_1(j_1 + 1)}\right]^{1/2}$	$\left[\frac{(j_1 - m)(j_1 + m + 1)}{2j_1(j_1 + 1)}\right]^{1/2}$
$j_1 - 1$	$\left[\frac{(j_1 - m)(j_1 - m + 1)}{2j_1(2j_1 + 1)}\right]^{1/2}$	$-\left[\frac{(j_1 - m)(j_1 + m)}{j_1(2j_1 + 1)}\right]^{1/2}$	$\left[\frac{(j_1 + m + 1)(j_1 + m)}{2j_1(2j_1 + 1)}\right]^{1/2}$

O convenţie frecvent utilizată, pe care o vom adopta în continuare, este cea a lui Condon şi Shortley şi a lui Wigner, şi anume

1.

$$J_\pm \left| j_1 j_2 jm \right\rangle = \left[j(j+1) - m(m \pm 1) \right]^{1/2} \hbar \left| j_1 j_2 jm \pm 1 \right\rangle \qquad [6.290a]$$

cu relaţii similare pentru $|j_1 m_1\rangle$ şi $|j_2 m_2\rangle$ (v.[6.169 şi [6.171]);

2. $\left\langle j_1 j_2 j_1 (j - j_1) \middle| jj \right\rangle$ este real şi pozitiv. [6.290b]

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Cu această convenţie de fază, coeficienţii Clebsch-Gordan sunt reali. De asemenea, se poate demonstra [8] că aceştia satisfac relaţiile de ortonormare

$$\sum_{m_1 m_2} \langle j_1 j_2 m_1 m_2 \,|\, jm \rangle \langle j_1 j_2 m_1 m_2 \,|\, j'm' \rangle = \delta_{jj'} \delta_{mm'}$$

$$\sum_{jm} \langle j_1 j_2 m_1 m_2 \,|\, jm \rangle \langle j_1 j_2 m_1' m_2' \,|\, jm \rangle = \delta_{m_1 m_1'} \delta_{m_2 m_2'} \qquad [6.291]$$

şi relaţiile de simetrie

$$\begin{aligned} \langle j_1 j_2 m_1 m_2 | jm \rangle &= (-)^{j_1 + j_2 - j} \langle j_2 j_1 m_2 m_1 | jm \rangle = \\ &= (-)^{j_1 + j_2 - j} \langle j_1 j_2 \, -m_1 \, -m_2 | j \, -m \rangle = \\ &= \langle j_2 j_1 \, -m_2 \, -m_1 | j \, -m \rangle = \\ &= (-)^{j_1 - m_1} \left(\frac{2j+1}{2j_2+1} \right)^{1/2} \langle j_1 j m_1 \, -m | j_2 \, -m_2 \rangle = \\ &= (-)^{j_2 + m_2} \left(\frac{2j+1}{2j_1+1} \right)^{1/2} \langle j j_2 \, -m m_2 | j_1 \, -m_1 \rangle . \end{aligned} \qquad [6.292]$$

Detalii privind calcularea explicită a coeficienţilor Clebsch-Gordan, precum şi tabele cu aceştia, se pot găsi, de pildă, în Edmonds (1957) sau Rose (1957). În *Tabelul 6.3*, coeficienţii Clebsch-Gordan $\langle j_1 j_2 m_1 m_2 | jm \rangle$ sunt calculaţi pentru cazurile $j_2 = 1/2$ şi $j_2 = 1$. Prin utilizarea relaţiilor de simetrie se pot obţine toţi coeficienţii cu unul dintre j_1, j_2 sau j egal cu 1/2 sau 1.

Adunarea momentelor cinetice orbital şi de spin ale unei particule

Ca un prim exemplu, să considerăm o particulă de spin s. Fie **L** operatorul momentului său cinetic orbital, iar **S** operatorul momentului său cinetic de spin. Operatorul moment total al particulei este, prin urmare, **J** = **L** + **S**. Vom nota prin m_l, m_s şi m_j numerele cuantice corespunzătoare operatorilor L_z, S_z şi J_z. În reprezentarea în coordonate, funcţiile proprii comune ale operatorilor $\mathbf{L}^2$ şi L_z sunt armonicele sferice $\Psi_{lm_l}(\theta,\phi)$, cu $l = 0, 1, 2, \ldots$, şi $m_l = -l, -l+1, \ldots, +l$. Funcţiile proprii comune ale operatorilor $\mathbf{S}^2$ şi S_z sunt funcţiile de spin χ_{sm_s} (cu $m_s = -s, -s+1, \ldots, +s$) care, aşa cum am văzut în secţiunea 6.7, pot fi reprezentate prin vectori coloană cu $(2s+1)$ poziţii având zerouri în toate poziţiile, exceptând una. Deci, funcţiile proprii comune ale operatorilor $\mathbf{L}^2$, $\mathbf{S}^2$, L_z şi S_z sunt reprezentate în spaţiul produs direct "coordonate-spin" prin funcţiile unghiulare de spin

$$\Psi_{lsm_l m_s} = Y_{lm_l}(\theta,\phi)\, \chi_{sm_s}. \qquad [6.293]$$

În conformitate cu rezultatul fundamental [6.288], valorile permise ale numărului cuantic al momentului cinetic total al particulei sunt

$$j = |l - s|, |l - s| + 1, \ldots, l + s. \qquad [6.294]$$

[8] Vezi, de exemplu, Edmonds (1957).

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Funcţiile proprii normate comune pentru operatorii $\mathbf{L}^2$, $\mathbf{S}^2$, $\mathbf{J}^2$ şi J_z (notate de obicei prin simbolul $\mathscr{Y}_{ls}^{jm_j}$), din [6.281] se observă că sunt funcţii de spin unghiulare

$$\mathscr{Y}_{ls}^{jm_j} = \sum_{m_l m_s} \left\langle lsm_l m_s \middle| jm_j \right\rangle \psi_{lsm_l m_s} = \\ = \sum_{m_l m_s} \left\langle lsm_l m_s \middle| jm_j \right\rangle Y_{lm_l}(0,\phi)\,\chi_{sm_s}. \qquad [6.295]$$

În particular, pentru o particulă de spin $s = 1/2$, din [6.294] observăm că, pentru o valoare dată a numărului cuantic l a momentului cinetic orbital, numărul cuantic j poate lua două valori

$$j = l - \frac{1}{2}, \qquad l + \frac{1}{2} \qquad [6.296]$$

excepând cazul $l = 0$ (starea s), pentru care singura valoare permisă a lui j este $j = 1/2$. Utilizând coeficienţii Clebsch-Gordan din *Tabelul 6.3*, găsim că (v. problema 6.21)

$$\mathscr{Y}_{l,\frac{1}{2}}^{l\pm\frac{1}{2},m_j} = \begin{pmatrix} \pm\left[\dfrac{l \pm m_j + \frac{1}{2}}{2l+1}\right]^{1/2} & Y_{l,m_j-\frac{1}{2}}(\theta,\phi) \\ \left[\dfrac{l \mp m_j + \frac{1}{2}}{2l+1}\right]^{1/2} & Y_{l,m_j+\frac{1}{2}}(\theta,\phi) \end{pmatrix} \qquad [6.297]$$

Adunarea a doi spini 1/2

Ca un al doilea exemplu, să considerăm două particule ale căror operatori de spin sunt $\mathbf{S}_1$ şi respectiv, $\mathbf{S}_2$. Atunci, momentul de spin total este

$$\mathbf{S} = \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2. \qquad [6.298]$$

Dacă cele două particule au spinul 1/2, spaţiul spinului (produs-direct) pentru sistemul combinat (1+2) are patru dimensiuni. Funcţiile proprii comune ale operatorilor $\mathbf{S}_1^2$ şi S_{1z} pentru prima particulă sunt cei doi spinori de bază $\alpha(1)$ şi $\beta(1)$ corespunzători spinului "sus" ($m_{s_1} = +1/2$) şi, respectiv, spinului "jos" ($m_{s_1} = -1/2$). Analog, funcţiile proprii comune ale operatorilor $\mathbf{S}_2^2$ şi S_{2z} pentru particula 2 sunt cei doi spinori $\alpha(2)$ şi $\beta(2)$ corespunzători spinului "sus" ($m_{s_2} = +1/2$) şi, respectiv, spinului "jos" ($m_{s_2} = -1/2$). Prin urmare, funcţiile proprii produs direct $\psi_{j_1 j_2 m_1 m_2}(1,2)$ sunt, în cazul de faţă, cele patru funcţii de spin

$$\alpha(1)\,\alpha(2), \quad \alpha(1)\,\beta(2), \quad \beta(1)\,\alpha(2), \quad \beta(1)\,\beta(2) \qquad [6.299]$$

care constituie o bază în spaţiul 4-dimensional al spinului sistemului combinat. Dacă notăm prin $M_s\hbar$ valorile proprii ale operatorilor S_z, observăm că $M_s = m_{s_1} + m_{s_2}$, astfel încât cel patru funcţii proprii [6.299] corespund valorilor $M_s = 1, 0, 0$ şi, respectiv, -1.

Din rezultatul de bază [6.288], rezultă că valorile permise ale numărului cuantic de spin total S sunt

$$S = 0, 1. \qquad [6.300]$$

Funcţiile proprii normate comune ale lui S_1^2, S_2^2, S^2 şi S_z, pe care le vom nota prin χ_{S,M_s}, se obţin imediat din [6.281],[6.299] şi *Tabelul 6.3* cu coeficienţii Clebsch-Gordan. În acest fel, găsim că atunci când $S = 0$, există doar *o singură* asemenea funcţie proprie,

$$\chi_{0,0} = \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \qquad [6.301]$$

care se numeşte stare de spin *singlet*. Notăm faptul că aceasta este o stare proprie a lui S_z corespunzătoare numărului cuantic $M_s = 0$ şi că este *antisimetrică* la inversarea coordonatelor de spin ale celor două particule. Atunci când $S = 1$, obţinem *trei* funcţii proprii normate comune ale lui S_1^2, S_2^2, S^2 şi S_z, şi anume

$$\chi_{1,1} = \alpha(1)\alpha(2)$$

$$\chi_{1,0} = \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] \qquad [6.302]$$

$$\chi_{1,-1} = \beta(1)\beta(2)$$

care se spune că formează un *triplet* de spin. Aceste trei stări, *simetrice* la inversarea coordonatelor de spin ale celor două particule, sunt stări proprii ale lui S_z corespunzătoare valorilor $M_s = +1, 0, -1$ ale numărului cuantic M_s.

Ca exemplu, starea fundamentală a atomului de heliu (care conţine doi electroni) este o stare de singlet ($S = 0$), în timp ce stările excitate pot fi ori singlet, ori triplet. Un alt exemplu îl constituie deuteronul, nucleu compus dintr-un proton şi un neutron, a cărui unică stare legată este o stare de spin triplet ($S = 1$). Ambele cazuri, atomul de heliu şi deuteronul, vor fi studiate în cap.10.

PROBLEME

6.1 Să se demonstreze că operatorul momentului cinetic orbital **L** este un operator hermitic.

6.2 Să se arate că cele trei relaţii de comutare [6.9] sunt echivalente cu relaţia de comutare vectorială [6.10].

6.3 Să se demonstreze ecuaţiile [6.16] şi [6.17].

6.4 Să se demonstreze că

a) $\left[L_i, x_j\right] = i\hbar\varepsilon_{ijk}x_k \qquad (i, j, k = 1,2,3)$

unde $L_1 = L_x$, $L_2 = L_y$, $L_3 = L_z$ şi $x_1 = x$, $x_2 = y$ şi $x_3 = z$.

Simbolul ε_{ijk} numit simbolul antisimetric Levi-Civita, este astfel încât

$$\varepsilon_{ijk} = \begin{cases} 1, & ijk = 123, 231, 312 \\ -1, & ijk = 321, 213, 132 \\ 0, & \textit{celelalte cazuri} \end{cases}$$

b) $\left[L_i, p_j\right] = i\hbar\varepsilon_{ijk}p_k$

unde $p_1 = p_x$, $p_2 = p_y$, $p_3 = p_z$.

c) $\mathbf{L} \cdot \mathbf{r} = \mathbf{L} \cdot \mathbf{p} = 0$.

6.5 Să se demonstreze ecuaţiile [6.21]

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

6.6 Să se arate că pentru un sistem de N particule fără structură, operatorii de rotaţie U_R sunt exprimaţi prin [6.43] pentru rotaţii infinitesimale şi prin [6.51] pentru rotaţii finite, unde L este operatorul momentului cinetic orbital al sistemului.

6.7 Să se demonstreze ecuaţia [6.80], folosind formula Rodrigues.

6.8 Să se demonstreze relaţiile de recurenţă [6.83] pentru polinoamele Legendre.

6.9 Să se demonstreze ecuaţia [6.95]

6.10 Să se stabilească relaţiile de recurenţă [6.97] pentru funcţiile Legendre asociate.

6.11 Să se demonstreze relaţiile [6.118] pentru L_+ şi L_-.

6.12 Fie $\hat{\mathbf{n}}$ un versor pe o direcţie determinată de unghiurile polare (θ, ϕ).
Să se arate că pe direcţia lui $\hat{\mathbf{n}}$, componenta momentului cinetic orbital este

$$L_n = L_x \sin\theta\cos\phi + L_y \sin\theta\sin\phi + L_z \cos\theta =$$

$$= \frac{1}{2}\sin\theta\left(e^{-i\phi} L_+ + e^{i\phi} L_-\right) + L_z \cos\theta$$

Dacă sistemul este în stări proprii comune operatorilor $\mathbf{L}^2$ şi L_z aparţinând valorilor proprii $l(l+1)\hbar^2$ şi $m\hbar$,

a) care sunt rezultatele posibile ale unei măsurări a lui L_n ?

b) care sunt valorile posibile ale lui L_n şi L_n^2 ?

6.13 Fie o particulă liberă de masă μ constrânsă a se deplasa pe un cerc de rază a.

a) Să se arate că hamiltonianul acestui sistem este

$$H = L_z^2 / 2I$$

unde axa z trece prin centrul O al cercului şi este perpendiculară pe planul său, iar I este momentul de inerţie al particulei în raport cu centrul O.

b) Să se determine funcţiile proprii ale sistemului şi să se scrie o expresie generală pentru soluţia ecuaţiei Schrödinger temporală.

6.14 Să se obţină reprezentarea matriceală a opearatorilor J_x, J_y, J_z şi $\mathbf{J}^2$, pentru cazul $j = 3/2$.

6.15 Să se verifice relaţiile de anticomutare [6.224].

6.16 Să se demonstreze ecuaţia [6.241]

6.17 Să se calculeze valorile medii ale componentelor lui $\mathbf{S}$ pentru o particulă de spin 1/2 :

(a) în starea $\chi_\uparrow$ dată de [6.252]; şi

(b) în starea $\chi_\downarrow$ dată de [6.255].

6.18 (a) Să se verifice că cei doi vectori proprii $\chi_\uparrow$ şi $\chi_\downarrow$ ai operatorului S_n determinaţi de [6.252] şi, respectiv, [6.255] sunt ortogonali.

(b) Folosind ca bază $\alpha = \begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}$ şi $\beta = \begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}$, să se demonstreze că $\chi_\uparrow$ şi $\chi_\downarrow$ satisfac relaţia de închidere

$$|\chi_\uparrow\rangle\langle\chi_\uparrow| + |\chi_\downarrow\rangle\langle\chi_\downarrow| = I\,.$$

6.19 Să se obţină valorile şi vectorii propri corespunzători normaţi ai lui S_x şi S_y pentru o particulă cu spin 1/2 şi să se verifice rezultatele obţinute cu [6.252] şi [6.255].

6.20 Să se obţină valorile şi vectorii proprii corespunzători normaţi ai lui $S_n = \hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{S}$ pentru cazul unei particule de spin 1, unde $\hat{\mathbf{n}}$ este un versor definit prin (θ,ϕ).

6.21 Utilizând coeficienţii Clebsch-Gordan din *Tabelul 6.3*, să se obţină rezultatul [6.297].

BCU CLUJ - CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

6.22 Două particule cu spinul 1/2 au operatorii de spin $\mathbf{S}_1$ şi $\mathbf{S}_2$. Să se găsească valoarea medie a produsului $\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$ în stările de spin singlet şi triplet, pentru care funcţiile de undă sunt exprimate de [6.301] şi, respectiv, [6.302].

6.23 Proprietăţile de spin ale unui sistem format din două particule de spin1/2 sunt descrise prin funcţiile de undă singlet şi triplet [6.301] şi [6.302]. Dacă la sistem se adaugă o a treia particulă de spin 1/2, să se arate că numărul cuantic de spin total al sistemului de trei particule poate fi $S = 3/2$ (stare de quartet), sau $S = 1/2$ (stare de dublet) şi să se găsească funcţiile de spin corespunzătoare.
(*Indicaţie*: Trataţi sistemul iniţial de două particule ca pe o singură entitate cu spinul 1 ori 0).

6.24 Fie $\mathscr{T}$ operatorul de inversie temporală introdus în secţiunea 5.9. Conform relaţiei [5.318] acest operator este dat de $\mathscr{T} = U_\tau K$, unde U_τ este un operator unitar, iar K este operatorul conjugării complexe.

(a) Folosind rezultatele [5.319] şi [5.321], să se arate că operatorul momentului cinetic orbital $\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$ îşi schimbă semnul la operaţia de inversie temporale

$$\mathbf{L}' = \mathscr{T}\,\mathbf{L}\,\mathscr{T}^\dagger = -\mathbf{L}.$$

(b) Extinderea firească a acestui rezultat este aceea de a impune ca operatorul momentului cinetic de spin $\mathbf{S}$ să îşi schimbe semnul la operaţia de inversie temporale

$$\mathbf{S}' = \mathscr{T}\,\mathbf{S}\,\mathscr{T}^\dagger = -\mathbf{S}.$$

Folosind această relaţie, să se arate că pentru o particulă de spin 1/2, operatorul $\mathscr{T}$ este dat de

$$\mathscr{T} = U_\tau K, \qquad \text{cu} \qquad U_\tau = i\sigma_y$$

unde σ_y este a doua dintre matricele Pauli [6.243].

BCU IASI | CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

7 ECUAŢIA SCHRÖDINGER ÎN TREI DIMENSIUNI

În Cap.4 am rezolvat ecuaţia Schrödinger atemporală pentru o serie de probleme unidimensionale. Vom generaliza acum tratarea noastră pentru a studia în trei dimensiuni mişcarea nerelativistă a unei particule într-un potenţial independent de timp $V(\mathbf{r})$, unde $\mathbf{r}$ desemnează vectorul de poziţie al particulei. În fapt, putem trata o problemă puţin mai generală fără alte eforturi. Într-adevăr, am văzut în Secţiunea 5.7 că mişcarea a două particule A şi B, de mase m_A şi m_B, care interacţionează prin intermediul unui potenţial independent de timp $V(\mathbf{r})$ care depinde doar de coordonata lor relativă $\mathbf{r} = \mathbf{r}_A - \mathbf{r}_B$, se reduce, în sistemul centrului de masă, la problema unui singur corp: mişcarea unei particule de masă $\mu = m_A m_B / (m_A + m_B)$ într-un potenţial $V(\mathbf{r})$. Cele două probleme pot fi tratate, deci, în aceeaşi manieră, ecuaţia Schrödinger atemporală ce trebuie rezolvată fiind

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + V(\mathbf{r})\right]\psi(\mathbf{r}) = E\,\psi(\mathbf{r}). \qquad [7.1]$$

Aceasta reprezintă o ecuaţie cu derivate parţiale de ordinul doi, spre deosebire de cazul unidimensional, în care ecuaţia Schrödinger atemporală [4.3] este o ecuaţie diferenţială ordinară de ordinul doi. Drept rezultat, soluţia ecuaţiei Schrödinger în trei dimensiuni [7.1] poate fi obţinută exact şi explicit doar în câteva cazuri simple. În particular, potenţialul poate fi astfel încât să se poată utiliza tehnica de *separare a variabilelor*. În acest caz, problema iniţială tridimensională se reduce la probleme mai simple, de dimensionalitate redusă.

În acest capitol vom examina câteva cazuri pentru care este posibilă separarea variabilelor în ecuaţia [7.1] şi obţinerea soluţiilor. Vom considera mai întâi câteva exemple simple în care ecuaţia Schrödinger este separabilă în coordonate carteziene. Cu toate acestea, cel mai interesant caz este cel al potenţialelor *centrale*, adică cel al potenţialelor $V(r)$ care depind doar de mărimea $r = |\mathbf{r}|$ a vectorului $\mathbf{r}$. Pentru asemenea potenţiale cu simetrie sferică, ecuaţia Schrödinger [7.1] poate fi separată în coordonate polare sferice. Ca şi în mecanica clasică, momentul orbital joacă un rol esenţial în această problemă. În esenţă, utilizând rezultatele obţinute în Cap. 6, vom putea scrie partea unghiulară a funcţiilor proprii, astfel încât soluţia ecuaţiei Schrödinger [7.1] se va reduce la cea a unei ecuaţii diferenţiale depinzând doar de coordonata radială, r. Această ecuaţie radială va fi rezolvată apoi pentru o serie de probleme importante: particula liberă, groapa sferică de potenţial, atomul de hidrogen şi oscilatorul armonic izotrop tridimensional.

BUCHAREST UNIVERSITY LIBRARY

7.1 SEPARAREA ECUAŢIEI SCHRÖDINGER ÎN COORDONATE CARTEZIENE

Să considerăm mai întâi cazul simplu în care potenţialul $V(\mathbf{r})$ are forma specială

$$V(\mathbf{r}) = V_1(x) + V_2(y) + V_3(z) \qquad [7.2]$$

Hamiltonianul $H = -(\hbar^2/2\mu)\nabla^2 + V(\mathbf{r})$ poate fi scris, atunci, ca

$$H = H_x + H_y + H_z \qquad [7.3]$$

unde

$$H_x = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + V_1(x),\ H_y = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\partial^2}{\partial y^2} + V_2(y),\ H_z = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\partial^2}{\partial z^2} + V_3(z) \qquad [7.4]$$

iar ecuaţia [7.1] devine

$$\left\{\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + V_1(x)\right] + \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\partial^2}{\partial y^2} + V_2(y)\right] + \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\partial^2}{\partial z^2} + V_3(z)\right]\right\}\psi(x,y,z) = E\,\psi(x,y,z) \qquad [7.5]$$

Forma acestei ecuaţii sugerează faptul că vom căuta soluţii care sunt produse de trei funcţii de o singură variabilă

$$\psi(x,y,z) = X(x)Y(y)Z(z). \qquad [7.6]$$

Substituind [7.6] în [7.5] şi împărţind prin ψ, găsim că

$$\left\{\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{X}\frac{\mathrm{d}^2X}{\mathrm{d}x^2} + V_1(x)\right] + \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{Y}\frac{\mathrm{d}^2Y}{\mathrm{d}y^2} + V_2(y)\right] + \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{Z}\frac{\mathrm{d}^2Z}{\mathrm{d}z^2} + V_3(z)\right]\right\} = E \qquad [7.7]$$

Fiecare expresie din parantezele drepte poate fi doar o funcţie de una dintre variabilele x, y, z. Mai mult decât atât, suma acestor trei expresii trebuie să fie egală cu constanta E. Prin urmare, fiecare expresie separată trebuie să fie egală ea însăşi cu o constantă, suma acestor constante trebuind să fie egală cu E. Astfel, obţinem cele trei ecuaţii diferenţiale ordinare

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2} + V_1(x)\right]X(x) = E_xX(x) \qquad [7.8.a]$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}y^2} + V_2(y)\right]Y(y) = E_yY(y) \qquad [7.8.b]$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}z^2} + V_3(z)\right]Z(z) = E_zZ(z) \qquad [7.8.c]$$

cu condiţia

$$E = E_x + E_y + E_z. \qquad [7.9]$$

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Fiecare din ecuaţiile [7.8] are forma unei ecuaţii Schrödinger unidimensionale şi atemporale, discutată în Cap. 4. Stările tridimensionale sunt exprimate, deci, în termenii familiari deja ai stărilor unidimensionale.

Particula liberă

Ca un prim exemplu, să considerăm mişcarea unei particule libere de masă μ. În acest caz $V = 0$ în tot spaţiul, iar ecuaţia Schrödinger [7.1] devine

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\psi(\mathbf{r}) = E\,\psi(\mathbf{r}). \qquad [7.10]$$

Evident această ecuaţie este separabilă în coordonate carteziene cu $V_1 = V_2 = V_3 = 0$. În particular, ecuaţia [7.8.a] se reduce la

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\mathrm{d}^2X(x)}{\mathrm{d}x^2} = E_xX(x). \qquad [7.11]$$

Din discuţia noastră din Cap. 4, ştim că soluţiile acceptabile ale ecuaţiei [7.11] există pentru orice valoare $E_x > 0$ şi sunt date de

$$X(x) = A\exp(\mathrm{i}|k_x|x) + B\exp(-\mathrm{i}|k_x|x) \qquad [7.12]$$

unde A şi B sunt constante arbitrare, iar $|k_x| = (2\mu E_x/\hbar^2)^{1/2}$

Procedând în aceeaşi manieră şi cu ecuaţiile [7.8.b] şi [7.8.c], observăm că soluţiile $\psi(x, y, z) = X(x)Y(y)Z(z)$ ale ecuaţiei Schrödinger [7.10] pentru particula liberă pot fi scrise ca o combinaţie liniară de *unde plane*

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = C\exp[\mathrm{i}(k_xx + k_yy + k_zz)] = C\exp(\mathrm{i}\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}) \qquad [7.13]$$

unde vectorul de propagare (vectorul de undă) k are componentele carteziene (k_x, k_y, k_z) şi C este o constantă de "normare". Mai mult, din ecuaţia [7.9] avem

$$E = E_x + E_y + E_z = \frac{\hbar^2}{2\mu}(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) = \frac{\hbar^2k^2}{2\mu} = \frac{p^2}{2\mu} \qquad [7.14]$$

unde p este mărimea impulsului liniar $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$.

Faptul că ecuaţia Schrödinger pentru particula liberă [7.10] are soluţii unde plane de forma [7.13] este în concordanţă cu discuţia noastră din Cap. 3. De asemenea, reamintim că unda plană [7.13] este o *funcţie proprie a impulsului*, adică o stare proprie a operatorului impuls $p_{op} = -\mathrm{i}\hbar\nabla$, cu valoarea proprie $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$ corespunzătoare unui impuls dat. Undele plane [7.13] sunt, deci, simultan, funcţii proprii ale energiei şi ale impulsului: mai precis, ele sunt simultan funcţii proprii ale hamiltonianului particulei libere $H = -(\hbar^2/2\mu)\nabla^2$, precum şi ale celor trei operatori $(p_x)_{op} = -\mathrm{i}\hbar\partial/\partial x$, $(p_y)_{op} = -\mathrm{i}\hbar\partial/\partial y$ şi $(p_z)_{op} = -\mathrm{i}\hbar\partial/\partial z$. Deoarece este permisă orice valoare nenegativă a energiei E, spectrul este *continuu*. În plus, fiecare valoare proprie a energiei este *infinit degenerată*, deoarece condiţia [7.14] limitează doar mărimea vectorului k, aşa încât există o infinitate de orientări posibile ale acestui vector pentru o valoare dată a lui E.

Unda plană [7.13] poate fi "normată" printr-o simplă extindere a procedeului descris în Secţiunea 4.2 pentru cazul unidimensional. Generalizând ecuaţia [4.37] pentru cazul tridimensional, obţinem normarea prin "funcţia delta"

$$\int \psi^*_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r})\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})\,\mathrm{d}\mathbf{r} = \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \qquad [7.15]$$

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

unde funcţia tridimensională delta Dirac $\delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}')$ este dată de

$$\delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}') = \delta(k_x - k_x')\,\delta(k_y - k_y')\,\delta(k_z - k_z') =$$

$$= (2\pi)^{-3}\int_{-\infty}^{+\infty}\exp[\mathrm{i}(k_x - k_x')\,x]\,\mathrm{d}x\int_{-\infty}^{+\infty}\exp[\mathrm{i}(k_y - k_y')\,y]\,\mathrm{d}y \times$$

$$\times\int_{-\infty}^{+\infty}\exp[\mathrm{i}(k_z - k_z')\,z]\,\mathrm{d}z = \qquad [7.16]$$

$$= (2\pi)^{-3}\int\exp[\mathrm{i}(\mathbf{k} - \mathbf{k}')\cdot\mathbf{r}]\,\mathrm{d}\mathbf{r}.$$

Alegând faza arbitrară a constantei de normare C din ecuaţia [7.13] ca fiind zero, observăm din [7.13], [7.15] şi [7.16] că $C = (2\pi)^{-3/2}$, astfel încât stările de undă plană $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, normate în sensul lui [7.15], sunt

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = (2\pi)^{-3/2}\exp(\mathrm{i}\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}). \qquad [7.17]$$

În final, să remarcăm faptul că undele plane [7.17] formează un *set complet*, aşa încât o stare arbitrară poate fi exprimată ca o suprapunere a acestor funcţii; aceasta reprezintă exact dezvoltarea Fourier care a fost discutată în Cap.2. *Relaţia de închidere* [5.60a] aplicată funcţiilor proprii [7.17] se citeşte

$$\int\psi_{\mathbf{k}}^{*}(\mathbf{r}')\,\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})\,\mathrm{d}\mathbf{k} = (2\pi)^{-3}\int\exp[\mathrm{i}\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r} - \mathbf{r}')]\,\mathrm{d}\mathbf{k} =$$

$$= \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \qquad [7.18]$$

Dacă alegem să lucrăm cu valori proprii discrete, atunci putem limita domeniul undelor plane [7.13] la o cutie cubică arbitrar de mare, dar finită, de volum L^3, pe pereţii căreia ele se supun la *condiţiile periodice pe frontieră*. Printr-o generalizare directă a tratării unidimensionale din Secţiunea 4.2, găsim că vectorul de undă k, prin componentele sale (k_x, k_y, k_z) trebuie să satisfacă condiţiile

$$k_x = \frac{2\pi}{L}n_x, \quad k_y = \frac{2\pi}{L}n_y, \quad k_z = \frac{2\pi}{L}n_z \qquad [7.19]$$

unde n_x, n_y, n_z sunt întregi pozitivi, sau zero. Energia E, dată de expresia [7.14], poate lua, deci, în acest caz, numai valori discrete. Funcţiile proprii [7.13] ale impulsului pot fi normate, acum, impunând condiţia ca în cubul de latură L

$$\int_0^L\mathrm{d}x\int_0^L\mathrm{d}y\int_0^L\mathrm{d}z\,|\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2 = 1. \qquad [7.20]$$

Deci, alegând faza arbitrară a constantei de normare C ca fiind zero, aceasta constantă este dată de $C = L^{-3/2}$, iar undele plane normate sunt

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = L^{-3/2}\exp(\mathrm{i}\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}). \qquad [7.21]$$

Aceste funcţii proprii formează un set complet de funcţii ortonormate după care o stare arbitrară poate fi dezvoltată în serii Fourier în interiorul unui cub.

Cutia tridimensională

Ca un al doilea exemplu, să considerăm o particulă de masă μ care este obligată, de *pereţi impenetrabili*, să se deplaseze într-o cutie paralelipipedică de laturi L_1, L_2 şi L_3. În interiorul cutiei, energia potenţială V este o constantă pe care o alegem ca

fiind zero, în timp ce la pereţi V este infinit. Prin urmare, această problemă reprezintă o generalizare a gropii infinite unidimensionale, tratată în Secţiunea 4.4.

Ecuaţia Schrödinger atemporală de rezolvat în interiorul cutiei este

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\psi(x,y,z) = E\,\psi(x,y,z). \qquad [7.22]$$

În plus, trebuie să avem $\psi(x, y, z) = 0$ pe fiecare dintre pereţi, precum şi dincolo de aceştia. Alegând originea într-unul din colţurile cutiei şi scriind $\psi(x, y, z)$ sub formă de produs [7.6], găsim că, pentru $0 \le x \le L_1$, funcţia $X(x)$ satisface ecuaţia

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\mathrm{d}^2X(x)}{\mathrm{d}x^2} = E_xX(x) \qquad [7.23]$$

şi că

$$X(x) = 0 \qquad \text{pentru} \qquad x \le 0,\ x \ge L_1. \qquad [7.24]$$

Pe baza rezultatelor noastre din Secţiunea 4.4, vedem direct că valorile permise ale lui E_x sunt date de

$$E_{n_x} = \frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\pi^2 n_x^2}{L_1^2}, \qquad n_x = 1, 2, 3, \ldots \qquad [7.25]$$

funcţiile proprii normate corespunzătoare fiind undele staţionare

$$X_{n_x}(x) = \left(\frac{2}{L_1}\right)^{1/2}\sin\left(\frac{n_x\pi}{L_1}x\right). \qquad [7.26]$$

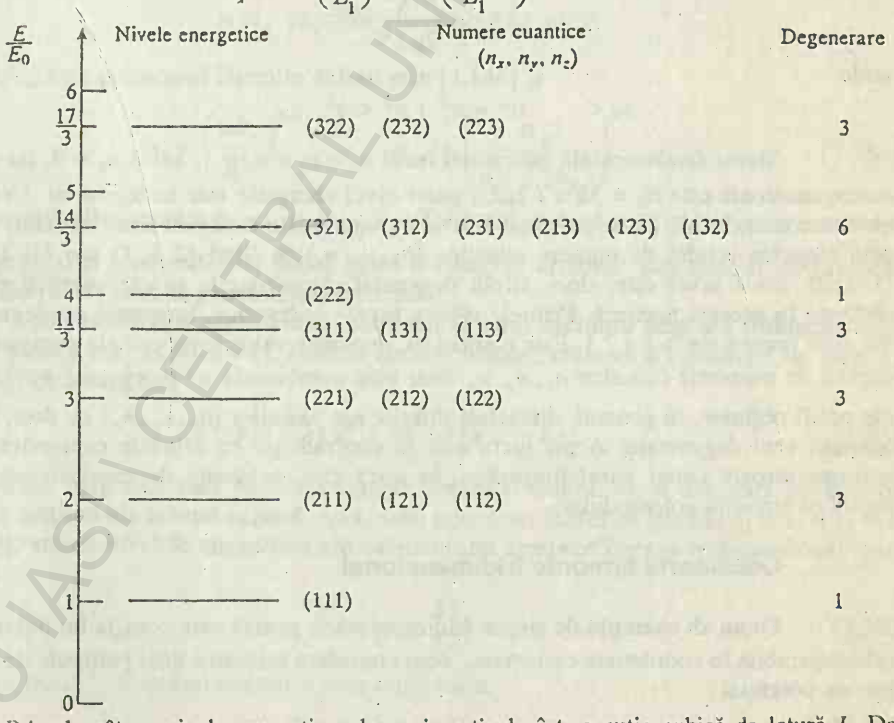


Fig.7.1. Primele câteva nivele energetice ale unei particule într-o cutie cubică de latură L. De asemenea, sunt indicate numerele cuantice (n_x, n_y, n_z) ale funcţiilor proprii corespunzătoare, precum şi degenerarea fiecărui nivel. Energia stării fundamentale este $E_0 = 3\hbar^2\pi^2/2\mu L^2$.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Procedând în aceeaşi manieră şi pentru funcţiile $Y(y)$ şi $Z(z)$, găsim că funcţiile proprii normate ale problemei tridimensionale sunt unde staţionare

$$\psi_{n_x n_y n_z}(x,y,z) = \left(\frac{8}{V}\right)^{1/2} \sin\left(\frac{n_x \pi}{L_1} x\right) \sin\left(\frac{n_y \pi}{L_2} y\right) \sin\left(\frac{n_z \pi}{L_3} z\right) \qquad [7.27]$$

unde $V = L_1 L_2 L_3$ reprezintă volumul cutiei, iar n_x, n_y, n_z sunt întregi pozitivi [1]. Valorile permise ale energiei $E = E_x + E_y + E_z$ sunt

$$E_{n_x n_y n_z} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu} \left(\frac{n_x^2}{L_1^2} + \frac{n_y^2}{L_2^2} + \frac{n_z^2}{L_3^2}\right). \qquad [7.28]$$

Acest spectru energetic nu prezintă regularităţi pentru valori arbitrare ale lui L_1, L_2 şi L_3. Deşi este strict discret, observăm că cu cât dimensiunile cutiei cresc, distanţa dintre nivelele energetice descreşte, aşa încât pentru cazul unei cutii macroscopice spectrul este aproape continuu.

Să considerăm acum cazul mai simplu al unei cutii cubice de latură L. În acest caz, funcţiile proprii normate L sunt date de

$$\psi_{n_x n_y n_z}(x,y,z) = \left(\frac{8}{V}\right)^{1/2} \sin\left(\frac{n_x \pi}{L} x\right) \sin\left(\frac{n_y \pi}{L} y\right) \sin\left(\frac{n_z \pi}{L} z\right), \qquad [7.29]$$

cu $n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3, \ldots$, iar valorile permise ale energiei sunt

$$E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu L^2} n^2 \qquad [7.30]$$

unde

$$n^2 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2. \qquad [7.31]$$

Starea fundamentală este astfel încât $n_x = n_y = n_z = 1$, adică $n_2 = 3$, iar energia corespunzătoare este $E_0 = 3\hbar^2\pi^2 / 2\mu L^2$; acest nivel energetic este nedegenerat. Următorul nivel are energia $2E_0$ (corespunzând la $n^2 = 6$), care poate fi obţinută în trei feluri diferite prin alegerea setului de numere cuantice (n_x, n_y, n_z) ca fiind (2, 1, 1) sau (1, 2, 1) sau (1, 1, 2); acest nivel este, deci, triplu degenerat. Următoarele nivele energetice pot fi obţinute în aceeaşi manieră. Primele câteva nivele energetice, împreună cu degenerarea lor, sunt prezentate în fig.7.1. Este evident că, deoarece valorile proprii ale energiei [7.30] depind de numerele cuantice n_x, n_y, n_z doar prin combinaţia $n^2 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$, atunci ele pot fi obţinute, în general, din seturi diferite ale valorilor (n_x, n_y, n_z) şi, deci, în mod obişnuit sunt degenerate. Acest lucru este în contradicţie cu nivelele energetice [7.28] corespunzătoare cutiei paralelipipedice. În mod clar, existenţa degenerării este direct legată de simetria potenţialului.

Oscilatorul armonic tridimensional

Ca un alt exemplu de sistem tridimensional, pentru care ecuaţia lui Schrödinger este separabilă în coordonate carteziene, vom considera mişcarea unei particule de masă μ într-un potenţial

[1] De notat faptul că dacă n_x, n_y sau n_z este zero, se obţine soluţia trivială $\psi = 0$, în timp ce schimbând n_x în $-n_x$ (şi similar pentru n_y sau n_z) se schimbă semnul funcţiei de undă ceea ce nu are semnificaţie fizică.

$$V(\mathbf{r}) = \frac{1}{2}k_1x^2 + \frac{1}{2}k_2y^2 + \frac{1}{2}k_3z^2 \qquad [7.32]$$

corespunzător unui oscilator armonic tridimensional. Ecuaţiile Schrödinger separate [7.8] sunt acum de forma unei ecuaţii de oscilator armonic liniar unidimensional [4.122]

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2X(x)}{dx^2} + \frac{1}{2}k_1x^2X(x) = E_xX(x), \qquad [7.33]$$

cu ecuaţii similare pentru $Y(y)$ şi $Z(z)$. Utilizând rezultatele din Secţiunea 4.7, găsim că spectrul energetic este în întregime discret, nivelele energetice fiind date de

$$E_{n_xn_yn_z} = \left(n_x + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_1 + \left(n_y + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_2 + \left(n_z + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_3 \qquad [7.34a]$$

unde

$$\omega_1 = \left(\frac{k_1}{\mu}\right)^{1/2}, \quad \omega_2 = \left(\frac{k_2}{\mu}\right)^{1/2}, \quad \omega_3 = \left(\frac{k_3}{\mu}\right)^{1/2} \qquad [7.34b]$$

iar n_x, n_y, n_z sunt numere întregi pozitive, sau zero.

Funcţiile proprii normate corespunzătoare se pot obţine imediat utilizând [7.6] şi funcţiile de undă ale oscilatorului armonic liniar unidimensional din Secţiunea 4.7. Acestea sunt date de

$$\psi_{n_xn_yn_z}(x,y,z) = N_{n_x}N_{n_y}N_{n_z}\exp\left[-\frac{1}{2}\left(\alpha_1^2x^2 + \alpha_2^2y^2 + \alpha_2^2z^2\right)\right]\times$$
$$\times H_{n_x}(\alpha_1x)\,H_{n_y}(\alpha_2y)\,H_{n_z}(\alpha_3z) \qquad [7.35a]$$

unde $H_n(\xi)$ este polinomul Hermite definit prin [4.146] şi

$$\alpha_1 = \left(\frac{\mu k_1}{\hbar^2}\right)^{1/4}, \qquad N_{n_x} = \left(\frac{\alpha_1}{\sqrt{\pi}\,2^{n_x}n_x!}\right)^{1/2} \qquad [7.35b]$$

cu expresii similare pentru α_2, α_3 şi N_{n_y}, N_{n_z}. De notat că dacă cele trei constante de forţă k_1, k_2 şi k_3 sunt toate diferite, astfel încât oscilatorul armonic este *anizotrop*, nivelele energetice [7.34] sunt, în general, nedegenerate.

Să considerăm acum cazul particular al unui oscilator armonic tridimensional *izotrop*, pentru care $k_1 = k_2 = k_3$. Notând această valoare comună a constantei de forţă k, observăm că potenţialul

$$V(r) = \frac{1}{2}k(x^2 + y^2 + z^2) = \frac{1}{2}kr^2 \qquad [7.36]$$

este *central*. Mişcarea unei particule într-un potenţial central va fi discutată pe larg în ultimele secţiuni ale acestui capitol. Aici, vom nota doar faptul că punând $k_1 = k_2 = k_3 = k$ în [7.34], atunci nivelele energetice ale oscilatorului armonic izotrop tridimensional sunt date de

$$E_n = \left(n + \frac{3}{2}\right)\hbar\omega \qquad [7.37]$$

unde $\omega = (k/\mu)^{1/2}$. Numărul cuantic n este astfel încât

$$n = n_x + n_y + n_z \qquad [7.38]$$

şi, deci, poate lua una dintre valorile $n = 0, 1, 2,...$ Funcţiile proprii sunt date de [7.35] cu

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = (\mu k / \hbar^2)^{1/4}$. Starea fundamentală are energia $E_{n=0} = 3\hbar\omega/2$ şi nu este degenerată, în timp ce celelalte nivele energetice sunt degenerate. De exemplu, primul nivel excitat are o energie $E_{n=1} = 5\hbar\omega/2$ şi este triplu degenerat, deoarece acesta poate fi obtinut in trei feluri diferite, ţinând seama că setul de numere cuantice (n_x, n_y, n_z) poate lua valorile (1, 0, 0), sau (0, 1, 0) sau (0, 0, 1). Primele câteva nivele energetice ale oscilatorului armonic izotrop tridimensional si degenerările lor sunt prezentate în Fig. 7.2.

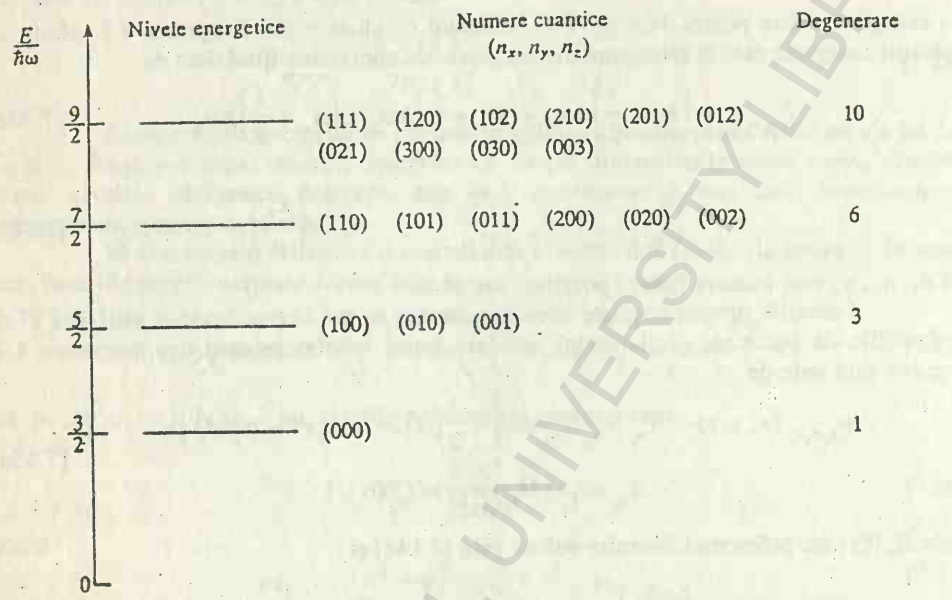


Fig.7.2 Primele câteva nivele energetice ale unui oscilator armonic izotrop tridimensional. De asemenea, sunt indicate numerele cuantice (n_x, n_y, n_z) ale funcţiilor proprii corespunzătoare, precum şi degenerarea fiecărui nivel energetic.

De notat că nivelul energetic $E_n = (n+3/2)\hbar\omega$ este de $[(n+1)(n+2)/2]$ ori degenerat, deoarece el reprezintă numărul de moduri prin care poate fi obţinut n ca sumă a celor trei numere nenegative întregi n_x, n_y, n_z. Astfel, oscilatorul armonic izotrop tridimensional constituie o altă ilustrare a modului în care simetria potenţialului se reflectă în degenerare.

7.2. POTENŢIALE CENTRALE, SEPARAREA ECUAŢIEI SCHRÖDINGER ÎN COORDONATE POLARE

Să revenim, acum, la principalul subiect al acestui capitol: studiul mişcării nerelativiste a unei particule fără spin, de masă μ, într-un potenţial *central* (adică un potenţial $V(r)$ care depinde doar de mărimea r a vectorului de poziţie $\mathbf{r}$). Vom vedea că proprietăţile momentului orbital $\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$ obţinute în Cap.6 au o importanţă specială în această analiză.

Întrucât $V(r)$ este de simetrie sferică, este normal să utilizăm coordonatele sferice definite în [6.15] şi ilustrate în Fig. 6.1. Primul scop este acela de a exprima operatorul hamiltonian

BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITY LIBRARY

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + V(r) \qquad [7.39]$$

în aceste coordonate. Energia potenţială $V(r)$ este deja dată în coordonatele polare r, iar expresia operatorului energiei cinetice $T = -(\hbar/2\mu)\nabla^2$ în coordonate sferice polare este dată de [6.130] pentru $r \neq 0$. Astfel, hamiltonianul [7.39] poate fi scris în aceste coordonate, pentru ($r \neq 0$), sub forma

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right] + V(r) \qquad [7.40a]$$

sau

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) - \frac{\mathbf{L}^2}{\hbar^2 r^2}\right] + V(r) \qquad [7.40b]$$

unde $\mathbf{L}^2$ este dat de [6.17]. Ecuaţia Schrödinger atemporală corespunzătoare este

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) - \frac{\mathbf{L}^2}{\hbar^2 r^2}\right] + V(r)\right\}\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}). \qquad [7.41]$$

Pentru a simplifica rezolvarea acestei ecuaţii, să ne amintim întâi că operatorii $\mathbf{L}^2$ şi L_z nu acţionează asupra variabilei radiale r. Astfel, pentru un potenţial cu simetrie sferică $V(r)$ avem $[V(r), \mathbf{L}^2] = [V(r), L_z] = 0$. În plus, atât $\mathbf{L}^2$, cât şi L_z comută cu operatorul energiei cinetice T, aşa cum se vede imediat prin utilizarea expresiei [6.130] pentru T şi amintind că (a) $\mathbf{L}^2$ şi L_z sunt operatori pur unghiulari şi (b) $[\mathbf{L}^2, L_z] = 0$. Ca urmare, pentru un potenţial cu simetrie sferică, ambii operatori $\mathbf{L}^2$ şi L_z comută cu hamiltonianul

$$[H, \mathbf{L}^2] = [H, L_z] = 0 \qquad [7.42]$$

iar cei trei operatori H, $\mathbf{L}^2$ şi L_z constituie un set de operatori comutativi. Prin urmare, este posibil să găsim funcţiile proprii comune ale lui H, $\mathbf{L}^2$, L_z, sau, cu alte cuvinte, să obţinem soluţiile ecuaţiei Schrödinger [7.41] care sunt, de asemenea, funcţii proprii ale lui $\mathbf{L}^2$ şi L_z. Cum armonicile sferice $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ sunt simultan funcţii proprii ale lui $\mathbf{L}^2$ şi L_z (vezi [6.63] şi [6.64]), putem căuta soluţiile ecuaţiei Schrödinger având forma separabilă

$$\psi_{Elm}(\mathbf{r}) = R_{Elm}(r)\,Y_{lm}(\theta,\phi) \qquad [7.43]$$

unde $R_{Elm}(r)$ este o *funcţie radială* care rămâne de găsit. Este important de subliniat faptul că dependenţa unghiulară a funcţiei proprii [7.43] este în întregime dată de armonica sferică $Y_{lm}(\theta, \varphi)$; ea este asociată valorilor proprii ale lui $\mathbf{L}^2$ şi L_z caracterizată prin numărul cuantic al momentului cinetic orbital l şi numărul cuantic magnetic m. Aceste două numere cuantice, împreună cu energia E, pot fi, astfel, folosite la "indexarea" funcţiei proprii ψ_{Elm}. De asemenea, remarcăm faptul că (vezi Problema 7.3) toate soluţiile ecuaţiei Schrödinger [7.41] pot fi obţinute ca o combinaţie liniară a soluţiilor separabile [7.43] şi utilizând faptul că $\mathbf{L}^2 Y_{lm}(\theta, \varphi) = l(l+1)\hbar^2 Y_{lm}(\theta, \varphi)$, obţinem pentru funcţia radială ecuaţia diferenţială

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}r^2} + \frac{2}{r}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\right) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} + V(r)\right]R_{El}(r) = ER_{El}(r). \qquad [7.44]$$

BCU CLUJ-NAPOCA UNIVERSITY LIBRARY

Să notăm faptul că numărul cuantic magnetic m nu apare în această ecuaţie. Funcţia radială este, deci, independentă de acest număr cuantic. De aceea, am scris $R_{El}(r) \equiv R_{Elm}(r)$, iar ecuaţia [7.43] devine

$$\psi_{Elm}(\mathbf{r}) = R_{El}(r)Y_{lm}(\theta,\phi). \qquad [7.45]$$

Similar, valorile proprii E obţinute din [7.44] sunt independente de numărul cuantic m. Astfel, pentru o valoare dată a lui l există $(2l+1)$ funcţii proprii [7.45] corespunzătoare celor $(2l+1)$ valori posibile diferite ale lui m ($m = -l, -l+1, \ldots, l$) care au, toate, aceeaşi energie E. Cauza pentru această *degenerare de ordin* $(2l+1)$ este aceea că pentru un potenţial cu simetrie sferică nici o direcţie din spaţiu nu este fizic diferită de alta, sau, cu alte cuvinte, hamiltonianul [7.39] este *invariant la rotaţii*. Deoarece $m\hbar$ măsoară proiecţia momentului cinetic orbital L pe axa z (vezi Secţiunea 6.3), nivelele energetice nu pot depinde de numărul cuantic m.

Folosind [6.115], observăm că modulul pătrat al funcţiilor proprii [7.45] este dat de

$$|\psi_{Elm}(r,\theta,\phi)|^2 = |R_{El}(r)|^2 |Y_{lm}(\theta,\phi)|^2 = |R_{El}(r)|^2 (2\pi)^{-1} |\Theta_{lm}(\theta)|^2 \qquad [7.46]$$

şi, deci, nu depinde de unghiul ϕ. Comportarea lui $|\psi_{Elm}|^2$ este astfel complet specificată prin mărimea *radială* $|R_{El}(r)|^2$, care depinde de potenţialul central $V(r)$ considerat (vezi [7.44]) şi de *factorul unghiular* $(2\pi)^{-1}|\Theta_{lm}(\theta)|^2$ care este independnt de $V(r)$ şi a fost studiat în Capitolul 6. În particular, îndrumăm cititorul către graficul polar a lui $(2\pi)^{-1}|\Theta_{lm}(\theta)|^2$, prezentat în Fig. 6.2.

De asemenea, observăm că dacă o funcţie proprie [7.45] corespunde unei *stări legate*, aceasta este de pătrat integrabilă şi, deci, poate fi normată la unitate, impunând ca

$$\int_0^\infty r^2\,dr \int_0^\pi \sin\theta\,d\theta \int_0^{2\pi} |\psi_{Elm}(r,\theta,\phi)|^2\,d\phi = 1 \qquad [7.47]$$

Deoarece armonicile sferice sunt normate pe sfera unitate (vezi [6.103], urmează că din [7.46] şi [7.47] funcţiile proprii radiale ale stării legate trebuie să satisfacă condiţia de normare

$$\int_0^\infty |R_{El}(r)|^2 r^2\,dr = 1. \qquad [7.48]$$

O altă remarcă importantă priveşte *paritatea* stărilor [7.45]. Să reamintim că prin operaţia de paritate $\mathbf{r} \to -\mathbf{r}$, coordonatele sferice (r, θ, ϕ) devin $(r, \pi-\theta, \phi+\pi)$. Hamiltonianul unei particule într-un potenţial central dat de [7.40] este, evident, neafectat de această operaţie, astfel încât operatorul de paritate $\mathcal{P}$ comută cu hamiltonianul [7.40]. Ca urmare, pot fi determinate funcţiile proprii comune pentru operatorii H şi $\mathcal{P}$. Aplicând operatorul de paritate funcţiei de undă [7.45], avem

$$\begin{aligned}\mathcal{P}\psi_{Elm}(r,\theta,\phi) &= \mathcal{P}[R_{El}(r)Y_{lm}(\theta,\phi)] = \\ &= R_{El}(r)Y_{lm}(\pi-\theta,\phi+\pi).\end{aligned} \qquad [7.49]$$

Acum, am văzut în Cap.6 că $Y_{lm}(\pi-\theta, \phi+\pi) = (-1)^l Y_{lm}(\theta, \phi)$, astfel încât Y_{lm} are paritatea lui l (vezi [6.114]). Prin urmare, avem

$$\begin{aligned}\mathcal{P}\psi_{Elm}(r,\theta,\phi) &= R_{El}(r)(-1)^l Y_{lm}(\theta,\phi) = \\ &= (-1)^l \psi_{Elm}(r,\theta,\phi).\end{aligned} \qquad [7.50]$$

Drept rezultat, stările [7.45] au o paritate definită şi care, ca şi cea a lui Y_{lm}, este paritatea lui l (pară pentru l par şi impară pentru l impar).

Este interesant de examinat relaţia dintre ecuaţia radială [7.44] şi ecuaţia Schrödinger unidimensională [4.3]. În acest scop, introducem noua funcţie radială

$$u_{El}(r) = rR_{El}(r). \qquad [7.51]$$

Înlocuind [7.51] în [7.44], obţinem pentru $u_{El}(r)$ ecuaţia radială

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2u_{El}(r)}{dr^2} + V_{eff}(r)u_{El}(r) = Eu_{El}(r) \qquad [7.52]$$

unde

$$V_{eff}(r) = V(r) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} \qquad [7.53]$$

este un *potenţial efectiv* care, în plus faţă de potenţialul de interacţie $V(r)$, conţine termenul repulsiv de *barieră centrifugală*, $l(l+1)\hbar^2/2\mu r^2$. Ecuaţia [7.52] este identică, deci, ca formă cu ecuaţia Schrödinger unidimensională [4.3]. Cu toate acestea, ea are semnificaţie doar pentru valori pozitive ale lui r şi trebuie asigurată condiţia de frontieră la $r = 0$. Vom cere ca funcţia radială $R_{El}(r)$ să rămână finită în origine [2]. Cum $R_{El}(r) = r^{-1}u_{El}(r)$, aceasta implică faptul că trebuie să avem

$$u_{El}(0) = 0. \qquad [7.54]$$

Să examinăm mai îndeaproape comportarea funcţiei $u_{El}(r)$ în apropierea originii. Vom presupune mai întâi că în vecinătatea lui $r = 0$, potenţialul de interacţie $V(r)$ are forma

$$V(r) = r^p(b_0 + b_1r + \ldots), \qquad b_0 \neq 0 \qquad [7.55]$$

unde p este un întreg, astfel încât $p \geq -1$. Cu alte cuvinte, în origine, potenţialul nu poate fi mai singular decât r^{-1}, care este cazul pentru aproape toate interacţiile de interes fizic.

Deoarece $r = 0$ este un punct singular regulat [3] al ecuaţiei diferenţiale [7.52], putem dezvolta soluţia $u_{El}(r)$ în vecinătatea originii sub forma

$$u_{El}(r) = r^s\sum_{k=0}^{\infty}c_kr^k, \qquad c_0 \neq 0. \qquad [7.56]$$

Înlocuind această expresie în [7.52] şi privind coeficientul celei mai mici puteri a lui r (adică r^{s-2}), găsim că mărimea s trebuie să satisfacă ecuaţia

$$s(s-1) - l(l+1) = 0 \qquad [7.57]$$

astfel încât $s = l + 1$, sau $s = -l$. Alegerea lui $s = -l$ corespunde soluţiilor *neregulate* care nu satisfac condiţia [7.54]. Cealaltă alegere, $s = l + 1$, corespunde soluţiilor *regulate* care sunt fizic permise şi sunt astfel încât

$$u_{El}(r) \underset{r\to 0}{\propto} r^{l+1} \qquad [7.58]$$

să observăm că funcţiile radiale permise corespunztoare $R_{El}(r)$ se comportă în apropierea lui $r = 0$ ca r^l. Mai vedem că cu cât l creşte, funcţiile $u_{El}(r)$, sau $R_{El}(r)$, devin din ce în ce mai mici în vecinătatea originii. Acest lucru este evident datorită prezenţei barierei centrifugale care, pentru $l \neq 0$, "elimină" regiunea de lângă origine, efectul fiind din ce în ce mai pronunţat pe măsură ce l creşte.

---

[2] Condiţia ca $R_{el}(r)$ să fie finită în $r = 0$ este în esenţă prea strictă şi trebuie să fie slăbită în anumite cazuri. Cu toate acestea, ea va fi total adecvată pentru toate aplicaţiile tratate în această carte. Pentru o discuţie detaliată asupra acestui punct, vezi, de exemplu, Merzbacher (1970).

[3] Vezi, de exemplu, Mathews şi Walker (1973).

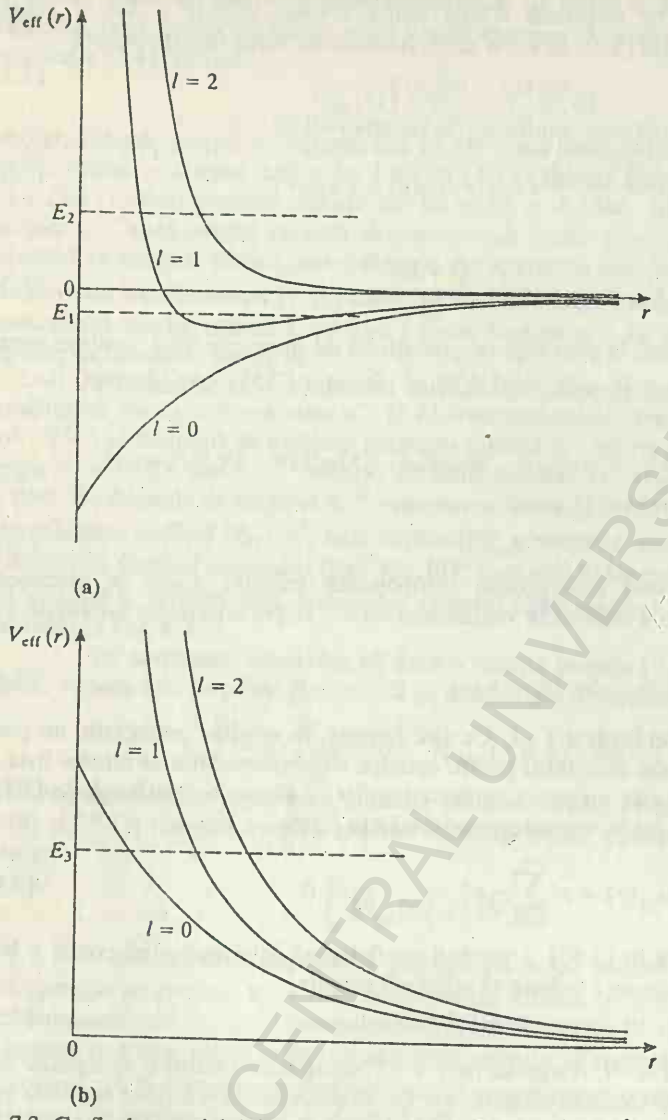


Fig.7.3 Graficul potenţialului efectiv $V_{eff}\ (r) = V(r) + l(l+1)\,\hbar^2/2\mu r^2$ pentru $l = 0, 1, 2$ *(a)* în cazul unei interacţii atractive tipice $V(r)$ şi *(b)* în cazul unei interacţii repulsive tipice $V(r)$. Energia $E_1 < 0$ corespunde unei stări legate, în timp ce energiile pozitive E_2 şi E_3 corespund unor stări aparţinând spectrului continuu.

Acum, vom considera pe scurt cazul pentru care întregul p din [7.55] este astfel încât $p < -1$. Dacă interacţia este *repulsivă* lângă $r = 0$ (astfel încât $b_0 > 0$), putem încă impune condiţia [7.54], deoarece însăşi funcţia radială $R_{El}(r)$ trebuie să se anuleze în dreptul peretelui infinit, la $r = 0$. Pe de altă parte, dacă potenţialul este *atractiv* în vecinătatea originii (astfel încât $b_0 < 0$), atunci este importantă natura singularităţii. De pildă, când $p = -2$ şi $b_0 < 0$ în [7.55], se poate arăta (Problema 7.4) că soluţiile fizic

BUCHAREST CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

acceptabile ale ecuaţiei [7.52] există doar atunci când $b_0 > -\hbar^2/8\mu$. În cele ce urmează, potenţialele atractive pe care le vom considera vor fi cel mai adesea presupuse ca fiind mai puţin singulare decât r^{-2} în origine, astfel încât rezultatele [7.54] şi [7.58] rămân valabile.

În secţiunile rămase ale acestui capitol vom rezolva ecuaţiile radiale [7.44] sau [7.52] pentru câteva potenţiale centrale. Totuşi, înainte de a face acest lucru, este instructiv să examinăm forma potenţialului efectiv [7.53] în câteva cazuri tipice. În fig. 7.3.(a) ilustrăm potenţialul efectiv $V_{eff}(r)$ pentru primele valori ale lui l pentru o interacţie atractivă $V(r)$, iar în fig. 7.3(b) acest lucru este făcut pentru o interacţie repulsivă. Se observă că, în primul caz, efectul termenului barierei centrifugale $l(l+1)\,\hbar^2/2\mu r^2$ este acela de a reduce adâncimea efectivă a gropii de potenţial. Evident, acest efect creşte pe măsură ce creşte l. Astfel, în exemplul prezentat în fig.7.3 (a), stările legate ale energiei negative (cum este E_1) pot exista pentru valorile $l = 0$ şi 1, dar observăm că pentru $l \geq 2$ potenţialul efectiv este pur repulsiv, astfel încât nici una din stările legate nu poate exista pentru $l \geq 2$. De asemenea, remarcăm faptul că pentru exemplul prezentat în fig.7.3(*a*), soluţiile $u_{El}(r)$ ale ecuaţiei radiale [7.52], care prezintă o comportare oscilatorie la infinit, există pentru fiecare l, când $E > 0$; prin urmare, spectrul este continuu pentru fiecare l, în cazul energiilor pozitive (cum este E_2). Revenind la cazul interacţiei repulsive, din [7.53] este evident faptul că cât l creşte, potenţialul efectiv devine crescător repulsiv. Acest lucru este ilustrat în fig.7.3(*b*). Spectrul energetic va consta, deci, doar din stări continue de energie pozitivă (cum este E_3).

7.3 PARTICULA LIBERĂ

Ca un prim exemplu de mişcare într-un potenţial central, vom considera cazul foarte simplu al unei particule libere, pentru care $V(r) = 0$. Utilizând coordonatele carteziene, am obţinut în sesctiunea 7.1 soluţiile undă plană [7.13] ale ecuaţiei Schrödinger [7.10] pentru o particulă liberă. Aceste stări undă plană sunt, de asemenea, funcţii proprii ale impulsului şi, deci, sunt simultan funcţii proprii ale hamiltonianului particulei libere, $H = -(\hbar^2/2\mu)\nabla^2$, precum şi cele ale operatorului impuls, $\mathrm{p}_{op} = -i\hbar\nabla$. Utilizând coordonatele polare sferice, vom căuta, acum, soluţiile ecuaţiei Schrödinger pentru o particulă liberă de forma [7.45], adică funcţiile proprii simultane ale lui H, L^2 şi L_z corespunzătoare valorilor definite ale lui E, l şi m. Funcţiile radiale $R_{El}(r)$ ale particulei libere sunt, prin urmare, soluţii ale ecuaţiei radiale [7.44] sau $V(r) = 0$, şi anume

$$\left[\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}r^2} + \frac{2}{r}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r} - \frac{l(l+1)}{r^2} + k^2\right] R_{El}(r) = 0 \qquad [7.59]$$

unde $k^2 = 2\mu E/\hbar^2$. Folosind [7.52] şi faptul că în acest caz potenţialul efectiv $V_{\mathrm{eff}}(r)$ este chiar termenul barierei centrifugale $l(l+1)\hbar^2/2\mu r^2$, observăm că funcţiile $u_{El}(r) = rR_{El}(r)$ ale particulei libere sunt soluţii ale ecuaţiei diferenţiale

$$\left[\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}r^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} + k^2\right] u_{El}(r) = 0. \qquad [7.60]$$

Să considerăm mai întâi cazul $l = 0$. Din [7.60] se observă imediat că soluţia $u_{E0}(r)$ care se anulează în origine (pentru a satisface condiţia pe frontieră [7.59]) este dată, până la o constantă multiplicativă, de $u_{E0}(r) = \sin kr$, astfel încât $R_{E0}(r) \approx r^{-1} \sin kr$.

Ecuaţia diferenţială Bessel sferică şi soluţiile sale

Pentru $l \neq 0$, ecuaţia [7.60] este mai greu de rezolvat şi de aceea este convenabil să ne întoarcem la ecuaţia radială [7.59], care poate fi rezolvată în termenii funcţiilor cunoscute pentru toate valorile lui l ($l = 0, 1, 2,...$). Într-adevăr, dacă schimbăm variabilele în [7.59] prin $\rho = kr$ şi scriem $R_l(\rho) \equiv R_{El}(r)$, obţinem, pentru $R_l(\rho)$, ecuaţia

$$\left[\frac{d^2}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho}\frac{d}{d\rho} + \left(1 - \frac{l(l+1)}{\rho^2}\right)\right] R_l(\rho) = 0 \qquad [7.61]$$

numită *ecuaţia diferenţială Bessel sferică*. Soluţiile particulare ale acestei ecuaţii sunt *funcţiile Bessel sferice*

$$j_l(\rho) = \left(\frac{\pi}{2\rho}\right)^{1/2} J_{l+\frac{1}{2}}(\rho) \qquad [7.62a]$$

şi *funcţiile Neumann sferice*

$$n_l(\rho) = (-1)^{l+1}\left(\frac{\pi}{2\rho}\right)^{1/2} J_{-l-\frac{1}{2}}(\rho) \qquad [7.62b]$$

unde $J_\nu(\rho)$ este o funcţie Bessel ordinară [4] de ordinul ν.

Funcţiile $j_l(\rho)$ şi $n_l(\rho)$ sunt date, de asemenea, de expresiile (Problema 7.5)

$$j_l(\rho) = -(-\rho)^l \left(\frac{1}{\rho}\frac{d}{d\rho}\right)^l \frac{\sin\rho}{\rho} \qquad [7.63a]$$

şi

$$n_l(\rho) = -(-\rho)^l \left(\frac{1}{\rho}\frac{d}{d\rho}\right)^l \frac{\cos\rho}{\rho}. \qquad [7.63b]$$

Din ecuaţiile de mai sus, primele câteva funcţii $j_l(\rho)$ şi $n_l(\rho)$ sunt determinate imediat ca fiind

$$j_0(\rho) = \frac{\sin\rho}{\rho}, \qquad n_0(\rho) = -\frac{\cos\rho}{\rho} \qquad [7.64a]$$

$$j_1(\rho) = \frac{\sin\rho}{\rho^2} - \frac{\cos\rho}{\rho}, \qquad n_1(\rho) = \frac{\cos\rho}{\rho^2} - \frac{\sin\rho}{\rho} \qquad [7.64b]$$

$$j_2(\rho) = \left(\frac{3}{\rho^3} - \frac{1}{\rho}\right)\sin\rho - \frac{3}{\rho^2}\cos\rho, \qquad n_2(\rho) = -\left(\frac{3}{\rho^3} - \frac{1}{\rho}\right)\cos\rho - \frac{3}{\rho^2}\sin\rho. \qquad [7.64c]$$

Aceste funcţii sunt reprezentate în fig. 7.4.

De asemenea, putem utiliza ecuaţiile [7.63] pentru a obţine termenul principal al lui $j_l(\rho)$ şi $n_l(\rho)$ pentru valori mici şi mari ale lui ρ (Problema 7.6). Pentru ρ mic, prin dezvoltarea lui $\rho^{-1}\sin\rho$ şi $\rho^{-1}\cos\rho$ in serii de puteri ale lui ρ, găsim că

$$j_l(\rho) \underset{\rho\to 0}{\to} \frac{\rho^l}{1\cdot 3\cdot 5\ldots(2l+1)} \qquad [7.65a]$$

$$n_l(\rho) \underset{\rho\to 0}{\to} -\frac{1\cdot 1\cdot 3\cdot 5\ldots(2l-1)}{\rho^{l+1}}. \qquad [7.65b]$$

[4] Vezi, de exemplu, Bell (1968).

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

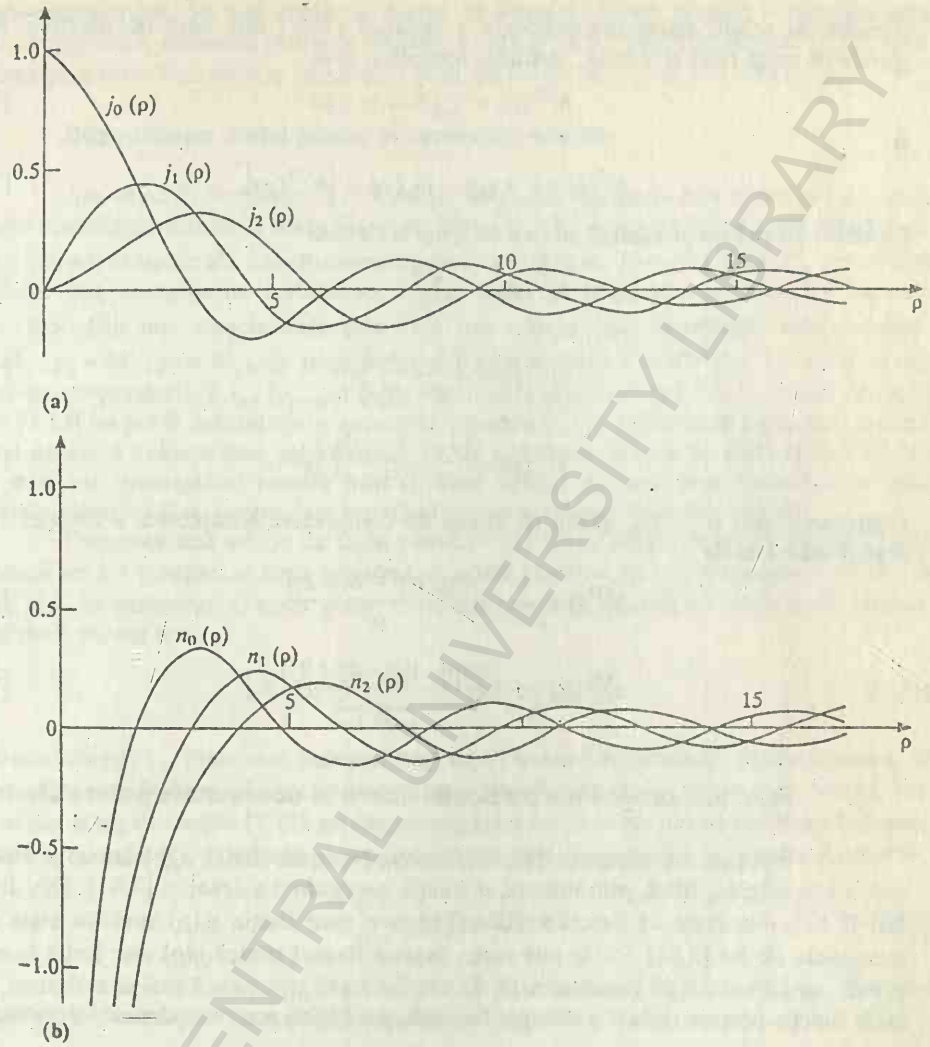


Fig.7.4.(a) Primele trei funcţii Bessel sferice. (b) Primele trei funcţii Neumann sferice.

Asimptotic, pentru valori mari ale lui ρ, termenul principal este cel proporţional cu ρ^{-1} şi se obţine

$$j_l(\rho) \underset{\rho\to\infty}{\to} \frac{1}{\rho}\sin\left(\rho - \frac{l\pi}{2}\right) \qquad [7.66a]$$

$$n_l(\rho) \underset{\rho\to\infty}{\to} -\frac{1}{\rho}\cos\left(\rho - \frac{l\pi}{2}\right). \qquad [7.66b]$$

Ecuaţiile [7.66] sunt în fapt ecuaţii aproximative utile pentru ρ ceva mai mare decât $l(l+1)/2$.

Pentru fiecare l, cele două funcţii $\{j_l(\rho), n_l(\rho)\}$ furnizează o pereche de soluţii liniar independente a ecuaţiei difrenţiale Bessel sferice [7.61], astfel încât soluţia generală a acestei ecuaţii poate fi scrisă ca o combinaţie liniară ale acestor două funcţii. O altă

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

pereche de soluţii liniar independente a ecuaţiei [7.61] este dată de *funcţiile Hänkel sferice* de speţa întâi şi a doua, definite, respectiv, prin

$$h_l^{(1)}(\rho) = j_l(\rho) + i n_l(\rho) \qquad [7.67a]$$

şi

$$h_l^{(2)}(\rho) = j_l(\rho) - i n_l(\rho) = \left[h_l^{(1)}(\rho)\right]^* . \qquad [7.67b]$$

Primele câteva funcţii Hänkel sferice de speţa întâi sunt

$$h_0^{(1)}(\rho) = -i\frac{e^{i\rho}}{\rho} \qquad [7.68a]$$

$$h_1^{(1)}(\rho) = -\left(\frac{1}{\rho} + \frac{i}{\rho^2}\right)e^{i\rho} \qquad [7.68b]$$

$$h_2^{(1)}(\rho) = \left(\frac{i}{\rho} - \frac{3}{\rho^2} - \frac{3i}{\rho^3}\right)e^{i\rho} . \qquad [7.68c]$$

Utilizând [7.66] şi [7.67], găsim că modul de comportare asimptotică a funcţiei Hänkel sferică este dată de

$$h_l^{(1)}(\rho) \underset{\rho\to\infty}{\to} -i\frac{\exp[i(\rho - l\pi/2)]}{\rho} \qquad [7.69a]$$

$$h_l^{(2)}(\rho) \underset{\rho\to\infty}{\to} i\frac{\exp[-i(\rho - l\pi/2)]}{\rho} . \qquad [7.69b]$$

Funcţiile proprii ale particulei libere în coordonate polare sferice

Aşa cum s-a văzut din [7.65b], funcţia Neuman sferică $n_l(\rho)$ are un pol de ordinul $l+1$ în origine, fiind, prin urmare, o soluţie *neregulată* a ecuaţiei [7.61]. Din definiţia lor, [7.67], observăm că funcţiile Hänkel sferice care conţin $n_l(\rho)$ sunt tot nişte soluţii neregulate ale lui [7.61]. Pe de altă parte, funcţia Bessel sferică $j_l(\rho)$ este finită în origine şi este, astfel, o soluţie *regulată* a lui [7.61]. În fapt, $j_l(\rho)$ este finită pretutindeni, astfel încât funcţia proprie radială a ecuaţiei Schrödinger [7.59] pentru o particulă liberă este

$$R_{El}(r) = C\, j_l(kr) \qquad [7.70]$$

unde C este o constantă. Folosind [7.65a], observăm că în apropierea lui $r = 0$ această funcţie de undă radială a particulei libere se comportă ca r^l, în acord cu nota de după [7.58]. Având obţinute funcţiile radiale pentru particula liberă, putem, acum, folosind [7.45] şi [7.70], să scriem funcţiile proprii complete pentru particula liberă în coordonate polare sferice ca fiind

$$\Psi_{Elm}(\mathbf{r}) = C\, j_l(kr)\, Y_{lm}(\theta,\phi) . \qquad [7.71]$$

Aceste funcţii de undă vor fi numite *unde sferice*.

Valorile proprii k^2 ale lui [7.59] pot lua orice valoare pe intervalul $(0, \infty)$, astfel încât energia $E = \hbar^2k^2/2\mu$ poate lua orice valoare în acest interval, iar spectrul energetic este continuu, aşa cum am văzut în secţiunea 7.1. Fiecare funcţie proprie [7.71] pentru particula liberă poate fi, astfel, indexată prin doi indici discreţi l şi m, precum şi prin indicele continuu E (sau k). Se poate observa că ansamblul undelor sferice formează un set

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

complet ortonormat. Să mai notăm şi faptul că fiecare valoare proprie a energiei este *infinit degenerată*, deoarece pentru o valoare fixată a lui E, funcţiile proprii [7.71] sunt indexate prin cele două numere cuantice, l şi m, cu $l = 0,1,2,...$ şi $m = -l, -l+1,...,l$.

Dezvoltarea undei plane în armonici sferice

Am văzut în Secţiunea 7.1 că stările staţionare ale particulei libere pot fi scrise ca nişte combinaţii liniare de unde plane de forma [7.13]. Aceste stări de undă plană sunt funcţii proprii comune ale hamiltonianului particulei libere, $H = -(\hbar^2/2\mu)\nabla^2$, precum şi ale celor trei componente carteziene, $(p_x)_{op}$, $(p_y)_{op}$ şi $(p_z)_{op}$ ale operatorului impuls, $\mathbf{p}_{op} = -i\hbar\nabla$. Ele sunt caracterizate prin cele trei componente carteziene, bine definite, $p_x = \hbar k_x$, $p_y = \hbar k_y$, $p_z = \hbar k_z$, ale impulsului $\mathbf{p}$ şi prin energia $E = \hbar^2 k^2/2\mu$. De notat faptul că deoarece operatorii $(p_x)_{op}$, $(p_y)_{op}$ şi $(p_z)_{op}$ *nu* comută simultan cu $\mathbf{L}^2$ şi L_z, stările de undă plană [7.13] nu pot fi indexate prin numerele cunatice (l, m), astfel încât momentul cinetic orbital nu are o valoare bine determinată. Pe de altă parte, stările de undă sferică [7.71] sunt stări ale momentului cinetic orbital, bine definit, şi care sunt caracterizate prin numerele cuantice (l,m) pentru care impulsul nu are o valoare bine determinată.

Deoarece atât stările de undă plană [7.13] cât şi stările de undă sferică [7.71] formează un set complet, o stare arbitrară se poate exprima ca o suprapunere a oricăreia dintre ele. În particular, o undă plană $\exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})$ poate fi dezvoltată după unde sferice, astfel încât putem scrie

$$e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = \sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{+l} c_{lm} j_l(kr)\, Y_{lm}(\theta,\phi) \qquad [7.72]$$

unde coeficienţii c_{lm} (care sunt independenţi de $\mathbf{r}$) trebuie determinaţi. Pentru aceasta, să considerăm mai întâi cazul special în care vectorul $\mathbf{k}$ este în lungul axei z. Atunci, termenul din stânga ecuaţiei [7.72] se citeşte $\exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}) = \exp(ikr\cos\theta)$ care este independent de ϕ, şi astfel [7.72] se reduce la o dezvoltare după polinoamele Legendre $P_l(\cos\theta)$

$$e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = \sum_{l=0}^{\infty} a_l j_l(kr)\, P_l(\cos\theta). \qquad [7.73]$$

Coeficienţii a_l ai acestei dezvoltări pot fi determinaţi în felul următor. Folosind relaţia [6.80], satisfăcută de polinoamele Legendre, avem

$$\frac{2}{2l+1} a_l j_l(kr) = \int_{-1}^{+1} \exp(ikrw) P_l(w)\, dw \qquad [7.74]$$

unde am folosit $w = \cos\theta$. Integrând prin părţi, găsim că

$$\frac{2}{2l+1} a_l j_l(kr) \left[\frac{\exp(ikrw)}{ikr} P_l(w)\right]_{w=-1}^{w=+1} - \int_{-1}^{+1} \frac{\exp(ikrw)}{ikr}\left[\frac{d}{dw} P_l(w)\right] dw. \qquad [7.75]$$

Să examinăm acum această ecuaţie în limita lui r mare. Folosind expresia asimptotică [7.66a] prin $j_l(kr)$ şi notând că al doilea termen din dreapta lui [7.75] este de ordinul r^{-2} (ceea ce se poate vedea prin efectuarea unei a doua integrări prin părţi), găsim că, în limita lui r mare, ecuaţia [7.75] se reduce la

$$\frac{2}{2l+1}a_l\frac{1}{kr}\sin\left(kr-\frac{l\pi}{2}\right)=\frac{1}{ikr}\left[e^{ikr}P_l(1)-e^{-ikr}P_l(-1)\right]=$$

$$=\frac{1}{ikr}\left[e^{ikr}-(-1)^l e^{-ikr}\right] \qquad [7.76]$$

pentru care deducem că $a_l = (2l+1)i^l$. Prin urmare, dezvoltarea unei unde plane, $\exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})$, în polinoamele Legendre, este dată de

$$e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = \sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)\,i^l\,j_l(kr)P_l(\cos\theta)\,. \qquad [7.77]$$

Utilizând teorema de adunare a armonicelor sferice (vezi [6.129]), putem scrie, de asemenea, formula de mai sus sub forma ecuaţiei [7.72]. Adică

$$e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = 4\pi\sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{+l} i^l\,j_l(kr)Y_{lm}^*(\hat{\mathbf{k}})Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}) \qquad [7.78]$$

unde $\hat{\mathbf{v}}$ denotă unghiurile polare ale unui vector v. Prin compararea ecuaţiilor [7.72] şi [7.78], observăm că termenii c_{lm} din dezvoltarea [7.72] sunt daţi de $c_{lm}(\hat{\mathbf{k}}) = 4\pi\,i^l\,Y_{lm}^*(\hat{\mathbf{k}})$.

7.4 GROAPA DE POTENŢIAL DREPTUNGHIULARĂ TRIDIMENSIONALĂ

Următorul exemplu de potenţial central pe care-l vom analiza este groapa dreptunghiulară tridimensională cu simetrie sferică, de adâncime V_0 şi lăţime a

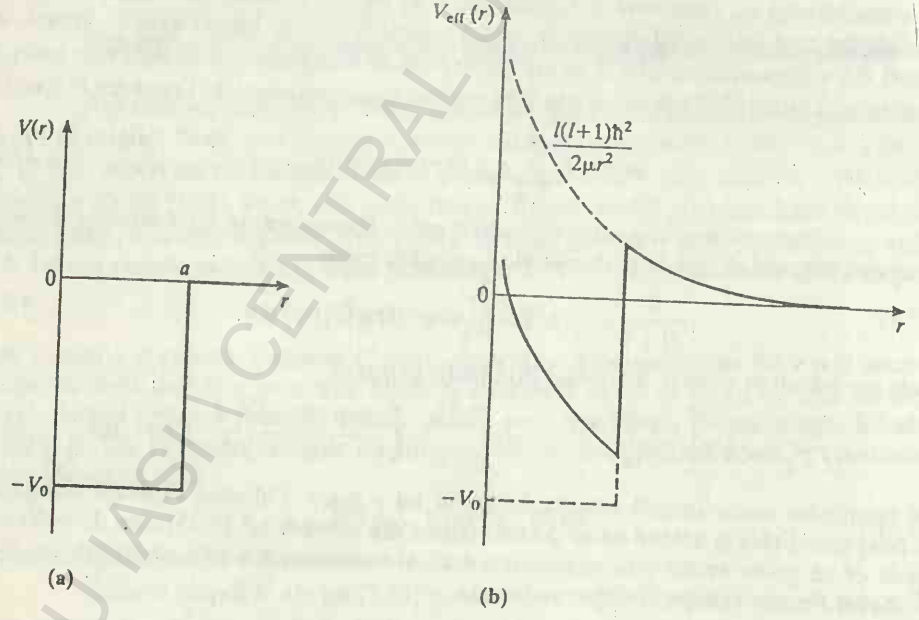


Fig.7.5.(*a*) Groapa de potenţial dreptunghiulară sferică, de adâncime V_0 şi lăţime *a*.. (*b*) Potenţialul efectiv corespunzător (linia continuă) $V_{\text{eff}}(r) = V(r) + l(l+1)\hbar^2/2\mu r^2$, pentru $l \neq 0$.

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$V(r) = -V_0, \qquad r < a$$
$$= 0, \qquad r > a \qquad [7.79]$$

unde V_0 şi a sunt constante pozitive (vezi fig.7.5(a)).

Potenţialul [7.53] corespunzător este arătat în fig.7.5(b). Deoarece $V_{ef}(r)$ se anulează pentru $r \to \infty$, soluţiile $u_{El}(r)$ ale ecuaţiei radiale [7.52], pentru $E \geq 0$, vor avea o comportare oscilantă la infinit şi vor fi funcţii proprii acceptabile pentru orice valoare nenegativă a lui E. Prin urmare, avem un spectru continuu, pentru $E \geq 0$; stările nelegate corespunzătoare vor fi studiate în Cap.13, unde vom investiga fenomenul de ciocnire. Pentru moment, vom fi interesaţi doar de *stările legate* pentru care energia aparţine intervalului $-V_0 \leq E < 0$.

Având în vedere că potenţialul [7.79] este central, ştim că există soluţii ale ecuaţiei Schrödinger de forma [7.45]. Funcţiile radiale $R_{El}(r)$ sunt soluţii ale ecuaţiei diferenţiale [7.44] care, în acest caz, devine

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{d^2}{dr^2}+\frac{2}{r}\frac{d}{dr}\right)+\frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2}\right]R_{El}(r) = (E+V_0)\,R_{El}(r), \qquad r < a \qquad [7.80a]$$

şi

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{d^2}{dr^2}+\frac{2}{r}\frac{d}{dr}\right)+\frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2}\right]R_{El}(r) = ER_{El}(r), \qquad r > a. \qquad [7.80b]$$

Soluţia în interior

Să analizăm mai întâi ecuaţia [7.80a], valabilă în interiorul gropii ($r < a$). Dacă definim mărimea

$$K = \left[\frac{2\mu}{\hbar^2}(E+V_0)\right]^{1/2} \qquad [7.81]$$

schimbăm variabilele în $\rho = Kr$ şi scriem $R_l(\rho) \equiv R_{El}(r)$, găsim că, pentru $r < a$, funcţia radială $R_l(\rho)$ satisface ecuaţia diferenţială Bessel sferică [7.61]. Ca şi în cazul particulei libere, condiţia ca $R_l(\rho)$ să fie pretutindeni finită : inclusiv în origine - impune restrângerea la funcţiile Bessel sferice j_l şi atunci, în interiorul gropii, avem

$$R_{El}(r) = A j_l(Kr), \qquad r < a \qquad [7.82]$$

unde A este o constantă.

Soluţia în exterior

Revenim acum la ecuaţia [7.80b], valabilă în exteriorul gropii ($r > a$). Formal, această ecuaţie este identică cu ecuaţia [7.59] pentru particula liberă, dar trebuie să ne amintim că în cazul de faţă avem $E < 0$. Este convenabil să scriem $E = -(\hbar^2/2\mu)\lambda^2$, de unde

$$\lambda = \left(-\frac{2\mu}{\hbar^2}E\right)^{1/2}. \qquad [7.83]$$

Pentru a pune [7.80b] sub forma ecuaţiei Bessel sferice [7.61] trebuie să redefinim variabila ρ ca fiind dată de $\rho = i\lambda r$, care înseamnă a înlocui k prin $i\lambda$ în tratarea particulei

libere. De notat faptul că deoarece $r > a$ în [7.80b], domeniul lui ρ *nu* se extinde până la zero, aşa încât nu există motiv pentru a limita alegerea noastră privind funcţia Bessel, j_l, care este regulată în origine. În schimb, este perfect admisibilă o combinaţie liniară a funcţiilor j_l şi n_l (sau $h_l^{(1)}$ şi $h_l^{(2)}$). Combinaţia liniară propriu-zisă poate fi determinată prin analiza comportării asimptotice a soluţiilor. Folosind formulele asimptotice [7.66] şi [7.69], cu $\rho = i\lambda r$, observăm că pentru r mare, funcţiile $j_l(i\lambda r)$, $n_l(i\lambda r)$ şi $h_l^{(2)}(i\lambda r)$ cresc toate exponenţial [ca $r^{-1}\exp(\lambda r)$] şi, prin urmare, trebuie excluse. Singura soluţie admisibilă este $h_l^{(1)}(i\lambda r)$, care este proporţională cu $r^{-1}\exp(-\lambda r)$, pentru r mare. De aici, soluţia căutată pentru [7.80b], în exteriorul gropii, este

$$R_{El}(r) = Bh_l^{(1)}(i\lambda r) = \\ = B[j_l(i\lambda r) + in_l(i\lambda r)], \qquad r > a \tag{7.84}$$

unde B este o constantă. Din [7.68] observăm că primele trei funcţii $h_l^{(1)}(i\lambda r)$ sunt

$$h_0^{(1)}(i\lambda r) = -\frac{1}{\lambda r}e^{-\lambda r} \tag{7.85a}$$

$$h_1^{(1)}(i\lambda r) = i\left(\frac{1}{\lambda r} + \frac{1}{\lambda^2 r^2}\right)e^{-\lambda r} \tag{7.85b}$$

$$h_2^{(1)}(i\lambda r) = \left(\frac{1}{\lambda r} + \frac{3}{\lambda^2 r^2} + \frac{3}{\lambda^3 r^3}\right)e^{-\lambda r}. \tag{7.85c}$$

Nivelele energetice

La fel ca în problema similară unidimensională, studiată în Secţiunea 4.6, nivelele energetice se obţin punând condiţia ca funcţia proprie şi derivata sa să fie continue la discontinuitatea ($r = a$) potenţialului. Astfel, derivata logaritmică $(1/R_{El})(dR_{El}/dr)$ trebuie să fie continuă în $r = a$. Prin impunerea acestei condiţii soluţiei din interior [7.82] şi celei din exterior [7.84], avem

$$\left[\frac{dj_l(Kr)/dr}{j_l(Kr)}\right]_{r=a} = \left[\frac{dh_l^{(1)}(i\lambda r)/dr}{h_l^{(1)}(i\lambda r)}\right]_{r=a}. \tag{7.86}$$

Această ecuaţie transcedentală este complicată pentru l arbitrar, dar pentru $l = 0$ găsim, cu ajutorul lui [7.64a] şi [7.85a], că aceasta se reduce la ecuaţia

$$K\,\mathrm{ctg}\,Ka = -\lambda \tag{7.87}$$

pe care am analizat-o deja în Secţiunea 4.6, când am studiat *paritatea* soluţiilor pentru groapa dreptunghiulară unidimensională. Astfel, punând $\xi = Ka$ şi $\eta = \lambda a$, folosind [7.81] şi [7.83], avem de rezolvat ecuaţia

$$\xi\,\mathrm{ctg}\,\xi = -\eta \tag{7.88}$$

cu

$$\xi^2 + \eta^2 = \frac{2\mu}{\hbar^2}V_0a^2 = \gamma^2 \tag{7.89}$$

unde $\gamma = (2\mu V_0a^2/\hbar^2)^{1/2}$ este "parametrul de tărie" al gropii drepunghiulare. Studiul din Secţiunea 4.6 arată că nu există stare legată ($l = 0$) dacă $\gamma \le \pi/2$, există o stare legată

($l = 0$) pentru $\pi/2 < \gamma < 3\pi/2$ ş.a.m.d. Funcţiile radiale $R_{E0}(r)$ sunt ilustrate în fig. 7.6, pentru o groapă dreptunghiulară sferică cu $\gamma = 6$, care poate avea două stări legate $l = 0$.

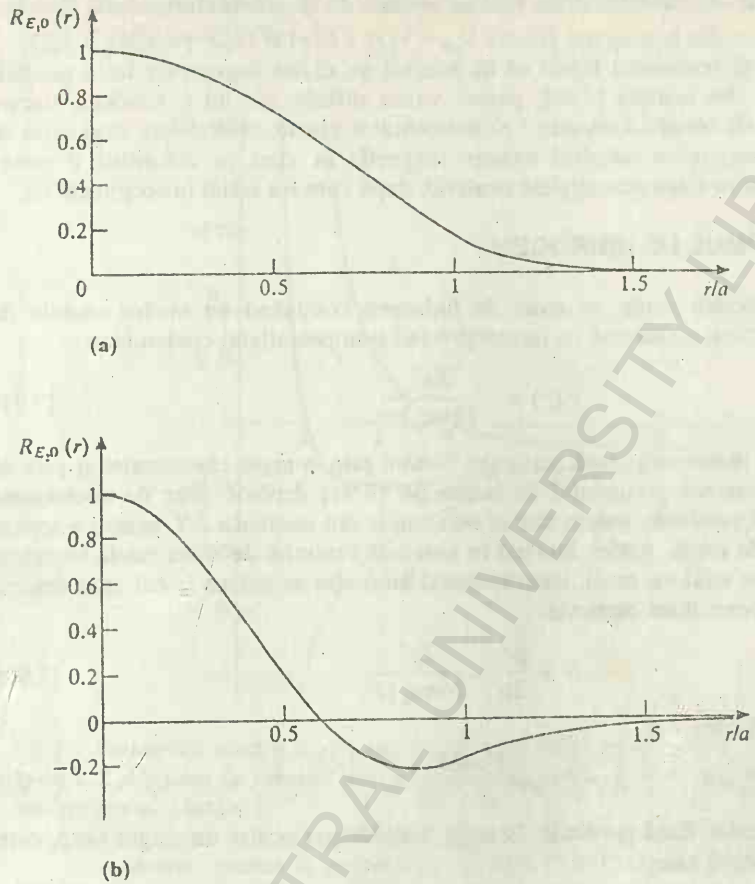


Fig.7.6 Graficul celor două funcţii proprii radiale(nenormate) $R_{E0}(r)$ cu $l = 0$ (unde s) pentru o groapă de potenţial sferică, cu $\gamma = 6$, corespunzând energiilor stării legate (*a*) $E = E_1 = -0{,}80\ V_0$ şi (*b*) $E = E_2 = -0{,}24\ V_0$.

Utilizând [7.64b] şi [7.85b], pentru cazul $l = 1$, se găseşte imediat (Problema 7.9) că ecuaţia [7.86] se reduce la

$$\frac{\operatorname{ctg}\xi}{\xi} - \frac{1}{\xi^2} = \frac{1}{\eta} + \frac{1}{\eta^2} \qquad [7.90]$$

unde, din nou, $\xi^2 + \eta^2 = \gamma^2$. Această ecuaţie trebuie rezolvată pe cale numerică sau grafică. Merită observat că se poate uşor prevedea numărul de stări legate $l = 0$ ca funcţie de parametrul γ, fără a rezolva de fapt ecuaţia [7.90]. Într-adevăr, va apare o nouă stare legată $l = 1$ ori de câte ori $\eta = 0$ sau când ξ este infinit. Aceasta se întâmplă pentru $\xi = \pi$, 2π, ..., astfel încât nu există stare legată $l = 1$, când $\gamma \leq \pi$, există o stare legată $l = 1$ când $\pi < \gamma \leq 2\pi$ etc. De asemenea, remarcăm faptul că cea mai mică valoare a "parametrului de tărie" γ pentru care groapa dreptunghiulară sferică poate avea o stare legată $l = 1$ este mai mare decât valoarea corespunzătoare a lui γ pentru cazul $l = 0$. În fapt, se poate arăta

BCU "SI \CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

(Problema 7.11) că valoarea minimă a lui γ necesară pentru a lega o particulă cu momentul cinetic l într-o groapă dreptunghiulară creşte cu creşterea lui l. Acest lucru este rezonabil din punct de vedere fizic, ţinând seama de prezenţa termenului barierei centrifugale repulsive din potenţialul efectiv $V_{\text{eff}} = V(r) + l(l+1)\hbar^2/2\mu r^2$ [vezi fig.7.5(*b*)].

În final, să remarcăm faptul că în general nu există degenerare între nivelele energetice obţinute din ecuaţia [7.86], pentru valori diferite ale lui l. Evident, fiecare nivel energetic dat de numărul cuantic l al momentului cinetic orbital este degenerat de ordinul $(2l+1)$, în raport cu numărul cuantic magnetic m, ceea ce constituie o caracteristică comună pentru toate potenţialele centrale, după cum s-a arătat în secţiunea 7.2.

7.5 ATOMUL DE HIDROGEN

Să considerăm acum un atom de hidrogen conţinând un nucleu atomic de sarcină Ze şi un electron de sarcină $-e$, interacţionând prin potenţialul coulombian

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{(4\pi\varepsilon_0)\,r} \qquad [7.91]$$

unde r este distanţa dintre cele două particule. Notăm prin m masa electronului şi prin M masa nucleului. Deoarece potenţialul de interacţie [7.91] depinde doar de coordonata relativă a celor două particule, putem utiliza rezultatele din secţiunea 5.7, pentru a separa mişcarea centrului de masă. Astfel, lucrând în sistemul centrului de masă (unde impulsul total al atomului este egal cu zero), hamiltonianul atomului se reduce la cel care descrie mişcarea relativă a celor două particule

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2\mu} - \frac{Ze^2}{(4\pi\varepsilon_0)\,r} \qquad [7.92]$$

unde $\mathbf{p}$ este impulsul relativ şi

$$\mu = \frac{mM}{m+M} \qquad [7.93]$$

este masa redusă a celor două particule. Ecuaţia Schrödinger pentru un singur corp, care descrie mişcarea relativă este

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 - \frac{Ze^2}{(4\pi\varepsilon_0)\,r}\right]\psi(\mathbf{r}) = E\,\psi(\mathbf{r})\,. \qquad [7.94]$$

Deoarece potenţialul coulombian este central, această ecuaţie admite soluţii de forma $\psi_{Elm}(r) = R_{El}(r)Y_{lm}(\theta, \phi)$. Scriind $u_{El}(r) = rR_{El}(r)$ şi utilizând [7.52] şi [7.53], observăm că funcţiile $u_{El}(r)$ trebuie să satisfacă ecuaţia

$$\frac{\mathrm{d}^2 u_{El}(r)}{\mathrm{d}r^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2}\left[E - V_{\text{eff}}(r)\right]u_{El}(r) = 0 \qquad [7.95a]$$

unde

$$V_{\text{eff}}(r) = -\frac{Ze^2}{(4\pi\varepsilon_0)\,r} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} \qquad [7.95b]$$

este potenţialul efectiv. Figura 7.7 prezintă acest potenţial efectiv pentru cazul $Z = 1$, pentru valorile $l = 0, 1, 2$ ale numărului cuantic al momentului cinetic orbital. Deoarece $V_{\text{eff}}(r)$ tinde către zero pentru r mare, soluţia $u_{El}(r)$ pentru $E > 0$ va avea o comportare oscilantă la infinit şi va fi o funcţie proprie acceptabilă pentru orice valoare pozitivă a lui

E. Prin urmare, pentru $E > 0$, avem un *spectru continuu*. Stările nelegate (de împrăştiere) corespunzătoare joacă un rol important în analiza fenomenelor de ciocnire dintre electroni şi ioni. Cu toate acestea, în cele ce urmează, ne vom concentra atenţia asupra *stărilor legate*, pentru care $E < 0$.

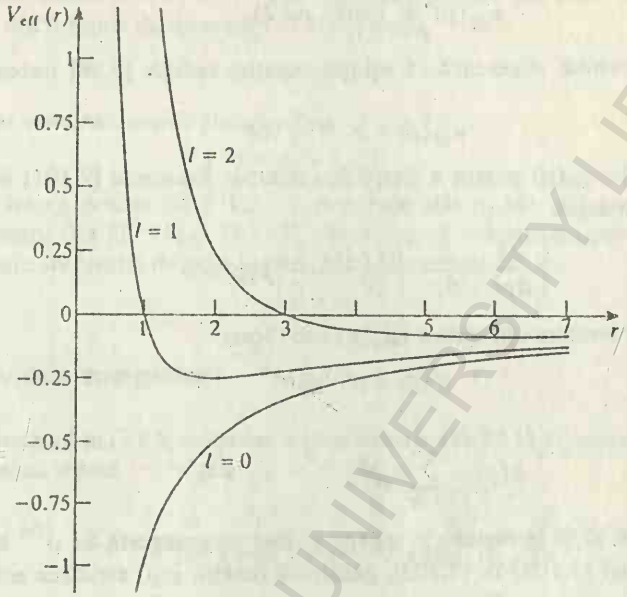


Fig.7.7 Potenţialul efectiv $V_{eff}(r)$ dat de relaţia [7.95b] pentru cazul $Z = 1$ şi pentru valorile $l = 0, 1, 2$. Unitatea de lungime este $a_\mu = (m/\mu)\, a_0$, unde a_0 este raza Bohr [1.66]. Unitatea de energie este $e^2/(4\pi\varepsilon_0 a_\mu)$.

Acum, trecem la rezolvarea ecuaţiei [7.95], supusă condiţiei $u_{El}(0) = 0$ (vezi [7.54]). Este convenabilă introducerea mărimilor adimensionale

$$\rho = \left(-\frac{8\mu E}{\hbar^2}\right)^{1/2} r \qquad [7.96]$$

şi

$$\lambda = \frac{Ze^2}{(4\pi\varepsilon_0)\,\hbar}\left(-\frac{\mu}{2E}\right)^{1/2} = Z\alpha\left(-\frac{\mu c^2}{2E}\right)^{1/2} \qquad [7.97]$$

unde $\alpha = e^2/4\pi\varepsilon_0\hbar c \approx 1/137$ reprezintă constanta de structură fină şi amintim că $E < 0$. În funcţie de noile mărimi ρ şi λ, ecuaţia [7.95] devine

$$\left[\frac{d^2}{d\rho^2} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} + \frac{\lambda}{\rho} - \frac{1}{4}\right] u_{El}(\rho) = 0\,. \qquad [7.98]$$

Să examinăm mai întâi comportarea asimptotică a lui $u_{El}(\rho)$. Remarcăm faptul că atunci când $\rho \to \infty$, termenii în ρ^{-1} şi ρ^{-2} devin neglijabili în raport cu termenul constant $(-1/4)$. De aici, pentru ρ mare, ecuaţia [7.98] se reduce la ecuaţia "asimptotică"

BCU IAŞI | CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\left[\frac{d^2}{d\rho^2}-\frac{1}{4}\right]u_{El}(\rho)=0 \qquad [7.99]$$

soluţiile căreia sunt proporţionale cu exp (±ρ/2). Deoarece funcţia $u_{El}(\rho)$ trebuie să fie mărginită pretutindeni, inclusiv la infinit, trebuie să păstrăm doar funcţia descrescătoare exponenţial, astfel încât

$$u_{El}(\rho) \underset{\rho\to\infty}{\propto} \exp(-\rho/2). \qquad [7.100]$$

Acest rezultat sugerează că soluţia ecuaţiei radiale [7.98] trebuie căutată sub forma

$$u_{El}(\rho) = e^{-\rho/2} f(\rho) \qquad [7.101]$$

unde am scris $f(\rho) \equiv f_{El}(\rho)$ pentru a simplifica notaţia. Înlocuind [7.101] în [7.98], obţinem, pentru $f(\rho)$, ecuaţia

$$\left[\frac{d^2}{d\rho^2}-\frac{d}{d\rho}-\frac{l(l+1)}{\rho^2}+\frac{\lambda}{\rho}\right]f(\rho)=0 \qquad [7.102]$$

Să scriem acum dezvoltarea în serie a lui $f(\rho)$ sub forma

$$f(\rho) = \rho^{l+1} g(\rho) \qquad [7.103]$$

unde

$$g(\rho) = \sum_{k=0}^{\infty} c_k \rho^k, \qquad c_0 \neq 0 \qquad [7.104]$$

şi am utilizat (vezi [7.98]) faptul că $u_{El}(\rho)$ şi $f(\rho)$ se comportă ca ρ^{l+1} în vecinătatea originii. Introducând [7.103] în [7.102], găsim că funcţia $g(\rho)$ satisface ecuaţia diferenţială

$$\left[\rho\frac{d^2}{d\rho^2}+(2l+2-\rho)\frac{d}{d\rho}+(\lambda-l-1)\right]g(\rho)=0. \qquad [7.105]$$

Utilizând dezvoltarea [7.104] pentru a rezolva această ecuaţie, avem

$$\sum_{k=0}^{\infty}\left\{\left[k(k-1)c_k\rho^{k-1}+(2l+2-\rho)\right]kc_k\rho^{k-1}+(\lambda-l-1)c_k\rho^k\right\}=0 \qquad [7.106]$$

sau

$$\sum_{k=0}^{\infty}\left\{\left[k(k+1)+(2l+2)(k+1)\right]c_{k+1}+(\lambda-l-1-k)c_k\right\}\rho^k=0 \qquad [7.107]$$

astfel încât coeficienţii c_k trebuie să satisfacă relaţia de recurenţă

$$c_{k+1} = \frac{k+l+1-\lambda}{(k+1)(k+2l+2)}c_k. \qquad [7.108]$$

Dacă seriile [7.104] se întrerup, din [7.108] observăm că pentru k mare

$$\frac{c_{k+1}}{c_k} \propto \frac{1}{k} \qquad [7.109]$$

raport care este acelaşi cu cel al seriilor pentru $\rho^p \exp(\rho)$, unde p are o valoare finită. Astfel, în acest caz, utilizând [7.101] şi [7.103], deducem că funcţia $u_{El}(r)$ are o comportare asimptotică de tipul

BU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$u_{El}(\rho) \underset{\rho\to\infty}{\approx} \rho^{l+1+p}\, e^{\rho/2} \qquad [7.110]$$

care este evident inacceptabilă.

Prin urmare, seriile [7.104] trebuie să se întrerupă, ceea ce înseamnă că $g(\rho)$ trebuie să fie un *polinom* în ρ. Fie ρ^{n_r} puterea maximă a lui ρ care apare în $g(\rho)$, unde *numărul cuantic radial* $n_r = 0, 1, 2, \ldots$ este un întreg pozitiv sau zero. Atunci, coeficientul $c_{n_r+1} = 0$ şi, din formula de recurenţă [7.108], avem

$$\lambda = n_r + l + 1. \qquad [7.111]$$

Să introducem *numărul cuantic principal*

$$n = n_r + l + 1 \qquad [7.112]$$

care este un întreg pozitiv ($n = 1,2,\ldots$), deoarece atât n_r cât şi l pot lua valori întregi pozitive sau zero. Din [7.111] şi [7.112], observăm că valorile proprii ale ecuaţiei [7.98] corespunzătoare spectrului de stări legate ($E < 0$) sunt date de

$$\lambda = n. \qquad [7.113]$$

Nivelele energetice

Înlocuind în [7.97] mărimea λ prin valoarea sa [7.113], obţinem valorile proprii ale energiei stării legate

$$E_n = -\frac{\mu}{2\hbar^2}\left(\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0}\right)^2 \frac{1}{n^2} = -\frac{e^2}{(4\pi\varepsilon_0)\,a_\mu}\frac{Z}{2n^2} = \qquad [7.114]$$

$$= -\frac{1}{2}\mu c^2 \frac{(Z\alpha)^2}{n^2}, \qquad n = 1, 2, 3, \ldots$$

unde $\alpha = 1/137$ este constanta de structură fină, iar a_μ desemnează raza Bohr modificată

$$a_\mu = \frac{(4\pi\varepsilon_0)\hbar^2}{\mu e^2} = \frac{m}{\mu} a_0 \qquad [7.115]$$

unde $a_0 = (4\pi\varepsilon_0)\hbar^2/me^2$ este raza Bohr [1.66].

Nivelele energetice [7.114] pe care le-am obţinut aici prin rezolvarea ecuaţiei Schrödinger pentru atomi cu un singur electron corespund exact celor găsite în modelul Bohr, în Secţiunea 1.4. Concordanţa acestui spectru energetic cu principalele caracteristici ale spectrului experimental au fost evidenţiate cu ocazia analizei rezultatelor lui Bohr. Cu toate acestea, concordanţa nu este perfectă, explicarea detaliilor spectrului experimental necesitând considerarea unei serii de corecţii (cum ar fi structura fină provenită din efecte relativiste şi spinul electronului, deplasarea Lamb şi structura hiperfină datorată efectelor nucleare) [5].

Din [7.114] remarcăm faptul că, deoarece n poate lua toate valorile întregi de la 1 la $+\infty$, spectrul energetic de stări legate corespunzând potenţialului coulombian [7.91] conţine un *număr infinit de nivele energetice discrete*, de la $-(\mu/2\hbar^2)(Ze^2/4\pi\varepsilon_0)^2$ la zero. Acest lucru se datorează faptului că mărimea potenţialului coulombian scade lent, pentru

[5] Vezi Bransden şi Joachain (1983), Capitolul 5.

BCU IAŞI - CENTRUL UNIVERSITAR LIBRARY

r mare. Din contră, potenţialele de distanţă scurtă din secţiunea anterioară au un număr finit (uneori zero) de stări legate.

O altă caracteristică remarcabilă a rezultatului [7.114] este aceea că valorile proprii ale energiei E_n depind numai de numărul cuantic n şi, prin urmare, sunt degenerate în raport cu numerele cuantice l şi m. Într-adevăr, pentru fiecare valoare a lui n, numărul cuantic l al momentului cinetic orbital poate lua valorile 0, 1,..., $n-1$, iar pentru fiecare valoare a lui l, numărul cuantic magnetic m poate lua $(2l+1)$ valori posibile, $-l$, $-l+1$,..., $+l$. Prin urmare, degenerarea totală a nivelului energetic E_n este dată de

$$\sum_{l=0}^{n-1}(2l+1) = 2\frac{n(n-1)}{2} + n = n^2. \qquad [7.116]$$

Aşa cum am văzut în secţiunea 7.2, degenerarea în raport cu numărul cuantic m există pentru orice potenţial central $V(r)$. Pe de altă parte, degenerarea în raport cu l este specifică potenţialului coulombian; ea este înlăturată, dacă se modifică dependenţa potenţialului de r. De exemplu, în Secţiunea 7.4, am văzut că nu există degenerare în raport cu l în cazul unei gropi de potenţial dreptunghiulare. O altă exemplificare este oferită de spectrul atomilor alcalini. Multe proprietăţi ale acestor atomi pot fi înţelese în termenii mişcării unui singur electron de "valenţă" într-un potenţial central coulombian (adică proporţional cu r^{-1}) la distanţe mari, dar care deviază de la comportarea coulombiană pe măsură ce r scade, datorită prezenţei electronilor "interiori". Ca rezultat, energia electronului de valenţă nu depinde de l, iar degenerarea în raport cu l este ridicată, conducând la n nivele distincte E_{nl} ($l = 0,1,...,n-1$) pentru un număr cuantic principal dat, n. În sfârşit, dacă se aplică atomului un câmp magnetic extern, degenerarea $(2l+1)$ în raport cu numărul cuantic magnetic m este ridicată, după cum vom vedea în Cap.12.

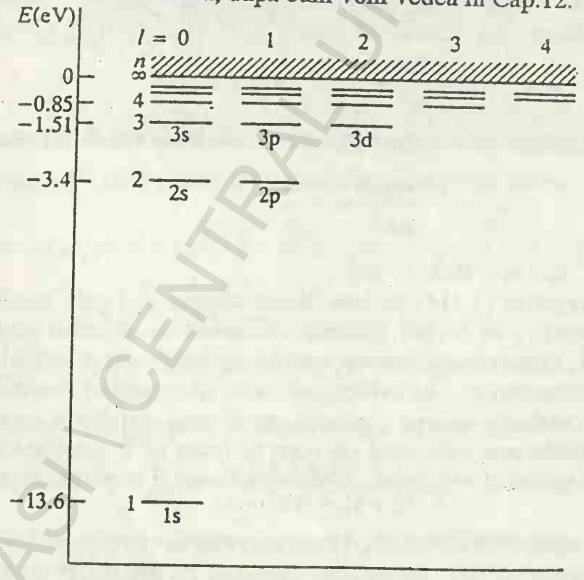


Fig. 7.8 Diagrama nivelelor energetice ale atomului de hidrogen.

Fig.7.8 prezintă diagrama energie - nivel a atomului de hidrogen; aceasta este similară cu cea arătată în fig. 1.11, cu excepţia faptului că nivelele degenerate cu acelaşi n dar l diferit sunt prezentate separat. Urmând notaţiile spectroscopice uzuale, aceste nivele sunt indexate prin două simboluri. Primul dă valoarea numărului cuantic principal,

n; al doilea este o literă de cod care indică valoarea numărului cuantic l al momentului orbital în conformitate cu corespondenţa discutată în Cap.6, şi anume

Valoarea lui l	0	1	2	3	4	5	...
	↕	↕	↕	↕	↕	↕	
Litera de cod	s	p	d	f	g	h	...

Privind spectrul atomului de hidrogen ilustrat în fig. 7.8, observăm faptul că starea fundamentală ($n = 1$) este o stare 1s, prima stare excitată ($n = 2$) este degenerată de ordinul patru şi conţine o stare 2s şi trei stări 2p (cu $m = -1, 0, +1$), a doua stare excitată ($n = 3$) este degenerată de ordinul nouă şi conţine o stare 3s, trei stări 3p (cu $m = -1, 0, +1$) şi cinci stări 3d (cu $m = -2, -1, 0, +1, +2$) etc.

Odată obţinute nivelele energetice ale atomului cu un electron în cadrul teoriei cuantice nerelativiste Schrödinger, ne putem acum ocupa de *liniile spectrale* corespunzătoare tranziţiilor de pe un nivel energetic pe altul. Această chestiune a fost deja discutată în Cap.1, unde au fost obţinute frecvenţele liniilor spectrale, folosind modelul Bohr. Vom reveni în detaliu asupra acestei probleme în Cap.11, în care interacţia sistemelor atomice cu radiaţia electromagnetică va fi studiată în maniera mecanicii cuantice. În particular, în acest capitol vom deduce din nou rezultatul lui Bohr [1.61], care dă frecvenţele liniilor spectrale şi vom calcula ratele de tranziţie pentru cele mai comune tranziţii, aşa numitele tranziţii de dipol electric.

B.C.U. „M. EMINESCU" IAŞI FIZICA

Funcţiile proprii ale stărilor legate

Până acum am văzut că nivelele energetice prezise de către teoria Schrödinger pentru atomii hidrogenoizi concordă cu cele obţinute deja în secţiunea 1.4, utilizând modelul Bohr. Cu toate acestea, teoria Schrödinger are o putere predictivă mult mai mare decât teoria cuantică veche, deoarece aceasta oferă, de asemenea, *funcţiile proprii* cu care este posibil a se calcula densităţile de probabilitate, valorile medii ale operatorilor, ratele de tranziţie etc.

Funcţiile proprii radiale ale stărilor legate

Pentru a obţine explicit aceste funcţii proprii, să revenim la [7.105]. Această ecuaţie poate fi identificată cu *ecuaţia diferenţială Kummer-Laplace*

$$z\frac{d^2w}{dz^2} + (c - z)\frac{dw}{dz} - aw = 0 \qquad [7.117]$$

cu $z = \rho$, $w = g$, $a = l + 1 - \lambda$ şi $c = 2l + 2$. Soluţia ecuaţiei [7.117], regulată în origine până la o constantă multiplicativă, este *funcţia hipergeometrică confluentă*

$$\begin{aligned} {}_1F_1(a, c, z) &= 1 + \frac{a}{c}\frac{z}{1!} + \frac{a(a+1)}{c(c+1)}\frac{z^2}{2!} + \ldots = \\ &= \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(a)_k}{(c)_k}\frac{z^k}{k!} \end{aligned} \qquad [7.118a]$$

unde

$$\alpha_k = \alpha(\alpha + 1)\ldots(\alpha + k - 1), \qquad (\alpha)_0 = 1. \qquad [7.118b]$$

În general, pentru valori pozitive mari ale argumentului, seria hipergeometrică confluentă [7.118] se comportă asimptotic ca

$$ {}_1F_1(a,c,z) \to \frac{\Gamma(c)}{\Gamma(a)} e^z z^{a-c} \qquad [7.119] $$

unde Γ este funcţia gamma a lui Euler. Astfel, în cazul de faţă, seria [7.118], pentru ${}_1F_1(l+1-\lambda,\ 2l+2,\ \rho)$, este proporţională, în general, cu $\rho^{-l-1-\lambda}\exp(\rho)$ pentru ρ mare, ducând la o funcţie $u_{El}(\rho)$ cu comportare asimptotică inacceptabilă $u_{El}(\rho) \sim \rho^{-\lambda}\exp(\rho/2)$ (vezi [7.101] şi [7.103]). Singura modalitate de a obţine soluţii fizic acceptabile ale lui [7.105] este cea de a impune ca seria hipergeometrică pentru ${}_1F_1(l+1-\lambda,\ 2l+2,\rho)$ să fie finită, ceea ce implică faptul ca $l+1-\lambda = -n_r$ ($n_r = 0, 1, 2,...$) şi deci $\lambda = n_r + l + 1 = n$. Funcţia hipergeometrică confluentă ${}_1F_1(l+1-\lambda,2l+2,\rho) \equiv {}_1F_1(-n_r,\ 2l+2\rho)$ se reduce atunci la un polinom de gradul n_r, şi anume

$$ {}_1F_1(l+1-n,2l+2,\rho) = \sum_{k=0}^{n-l-1} \frac{(k+l-n)(k-1+l-n)\ldots(1+l-n)}{(k+2l+1)(k-1+2l+1)\ldots(1+2l+1)} \frac{\rho^k}{k!} \qquad [7.120] $$

în acord cu discuţia noastră anterioară. Putem verifica imediat corectitudinea acestui rezultat utilizând relaţia de recurenţă [7.108] pe care am dedus-o mai sus pentru coeficienţii c_k ai funcţiei $g(\rho)$. Astfel, punând $c_0 = 1$ şi utilizând faptul că $\lambda = n$, din [7.108] găsim că

$$ c_k = \frac{(k+l-n)(k-1+l-n)\ldots(1+l-n)}{(k+2l+1)(k-1+2l+1)\ldots(1+2l+1)} \frac{1}{k!} \qquad [7.121] $$

în concordanţă cu [7.120]. De asemenea, din [7.96] şi [7.114] remarcăm că

$$ \rho = \frac{2Z}{na_\mu} r = \frac{2Z}{na_0} \frac{\mu}{m} r. \qquad [7.122] $$

Soluţiile fizic admisibile $g(\rho)$ ale lui [7.105], corespunzând la $\lambda = n$ pot fi exprimate, de asemenea, în termenii *polinoamelor Laguerre asociate*. Pentru a vedea cum se face aceasta, să definim mai întâi *polinoamele Laguerre* $L_q(\rho)$ prin relaţia

$$ L_q(\rho) = e^\rho \frac{d^q}{d\rho^q}(\rho^q e^{-\rho}) \qquad [7.123] $$

şi să notăm faptul că aceste polinoame Laguerre pot fi obţinute, de asemenea, din funcţia generatoare

$$ U(\rho,s) = \frac{\exp[-\rho s/(1-s)]}{1-s} = \sum_{q=0}^{\infty} \frac{L_q(\rho)}{q!} s^q, \qquad |s| < 1. \qquad [7.124] $$

Diferenţierea acestei funcţii generatoare în raport cu s conduce la formula de recurenţă (Problema 7.12)

$$ L_{q+1}(\rho) + (\rho - 1 - 2q)L_q(\rho) + q^2 L_{q-1}(\rho) = 0. \qquad [7.125] $$

În mod similar, prin diferenţierea lui $U(\rho,s)$ în raport cu ρ, găsim că

$$ \frac{d}{d\rho} L_q(\rho) - q \frac{d}{d\rho} L_{q-1}(\rho) + q L_{q-1}(\rho) = 0. \qquad [7.126] $$

Folosind [7.125] şi [7.126], se arată imediat că ecuaţia diferenţială de ordinul cel mai jos, implicând doar $L_q(\rho)$, este

BCU IAŞI CENTRU UNIVERSITAR

$$\left[\rho\frac{d^2}{d\rho^2}+(1-\rho)\frac{d}{d\rho}+q\right]L_q(\rho)=0. \qquad [7.127]$$

Mai departe, definim *polinoamele Laguerre asociate* $L_q^p(\rho)$ prin relaţia

$$L_q^p(\rho)=\frac{d^p}{d\rho^p}L_q(\rho). \qquad [7.128]$$

Diferenţiind [7.127] de p ori, găsim că $L_q^p(\rho)$ satisface ecuaţia diferenţială (Problema 7.13)

$$\left[\rho\frac{d^2}{d\rho^2}+(p+1-\rho)\frac{d}{d\rho}+(q-p)\right]L_q^p(\rho)=0. \qquad [7.129]$$

Punând $\lambda = n$ în [7.105] şi comparând cu [7.129], observăm că soluţia fizic acceptabilă $g(\rho)$ a lui [7.105] este dată (până la o constantă multiplicativă) prin polinomul Laguerre asociat $L_{n+l}^{2l+1}(\rho)$. Să obsevăm faptul că acest polinom este de ordinul $(n + l) - (2l+1) = n - l - 1 = n_r$, în acord cu discuţia urmând lui [7.110].

Funcţia generatoare pentru polinoamele Laguerre asociate poate fi obţinută diferenţiind pe [7.124] de p ori în raport cu ρ. Aceasta înseamnă

$$U_p(\rho,s)=\frac{(-s)^p\exp[-\rho s/(1-s)]}{(1-s)^{p+1}}= \qquad [7.130]$$

$$=\sum_{q=p}^{\infty}\frac{L_q^p(\rho)}{q!}s^q, \qquad |s|<1.$$

O expresie explicită pentru $L_{n+l}^{2l+1}(\rho)$ este dată de

$$L_{n+l}^{2l+1}(\rho)=\sum_{k=0}^{n-l-1}(-1)^{k+1}\frac{[(n+l)!]^2}{(n-l-1-k)!(2l+1+k)!}\frac{\rho^k}{k!} \qquad [7.131]$$

şi este imediat verificată prin substituţia în [7.130], cu $q = n + l$ şi $p = 2l + 1$.

Deoarece soluţiile fizic acceptabile $g(\rho)$ ale lui [7.105] sunt date până la o constantă multiplicativă fie de funcţia hipergeometrică confluentă ${}_1F_1(l+1-n,2l+2,\rho)$, fie de polinomul Laguerre asociat $L_{n+l}^{2l+1}(\rho)$, aceasta înseamnă că aceste două funcţii diferă doar printr-un factor constant. Acest factor se găseşte imediat, comparând [7.120] şi [7.131] la $\rho = 0$ şi amintindu-ne că funcţia hipergeometrică confluentă este egală cu unu în origine (vezi [7.118]). Astfel, avem

$$L_{n+l}^{2l+1}(\rho)=-\frac{[(n+l)!]^2}{(n-l-1)!(2l+1)!}\,{}_1F_1(l+1-n,2l+2,\rho). \qquad [7.132]$$

Utilizând [7.51], [7.101], [7.103] şi rezultatele anterioare, putem să scriem acum funcţiile radiale hidrogenoide complete ca fiind

$$R_{nl}(r)=N\,e^{-\rho/2}\,\rho^l L_{n+l}^{2l+1}(\rho)= \qquad [7.133]$$

$$=\tilde{N}\,e^{-\rho/2}\,\rho^l\,{}_1F_1(l+1-n,2l+2,\rho)$$

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

unde N şi $\tilde{N}$ sunt constante care vor fi determinate mai jos (până la un factor arbitrar de fază), prin condiţia de normare. În [7.133] am utilizat notaţia R_{nl} (care explicitează numerele cuantice n şi l) în locul simbolului R_{El} şi să reamintim că $\rho = (2Z/na_\mu)r$ (v.[7.122]).

Funcţiile de undă hidrogenoide ale spectrului discret

Utilizând [7.45], observăm că funcţiile proprii ale spectrului discret, pentru atomi hidrogenoizi, pot fi scrise ca

$$\psi_{nlm}(r,\theta,\phi) = R_{nl}(r)\, Y_{lm}(\theta,\phi) \qquad [7.134]$$

unde funcţiile radiale sunt date prin [7.133], iar armonicile sferice redau partea unghiulară a funcţiilor de undă. Impunem condiţia ca funcţiile proprii [7.134] să fie normate la unitate, astfel încât

$$\int_0^\infty r^2\, dr \int_0^\pi \sin\theta\, d\theta \int_0^{2\pi} \left|\psi_{nlm}(r,\theta,\phi)\right|^2 d\phi = 1. \qquad [7.135]$$

Deoarece armonicele sferice sunt normate la sfera unitate (vezi [6.103]), condiţia de normare [7.135] implică faptul ca

$$\int_0^\infty \left|R_{nl}(r)\right|^2 r^2\, dr = 1 \qquad [7.136]$$

sau

$$|N|^2 \left(\frac{na_\mu}{2Z}\right)^3 \int_0^\infty e^{-\rho}\, \rho^{2l} [L_{n+l}^{2l+1}(\rho)]^2 \rho^2\, d\rho = 1 \qquad [7.137]$$

unde am utilizat [7.133a]. Integrala după ρ poate fi evaluată utilizând funcţia generatoare [7.130] pentru polinoamele Laguerre asociate (vezi Problema 7.15). Rezultatul este

$$\int_0^\infty e^{-\rho}\, \rho^{2l} [L_{n+l}^{2l+1}(\rho)]^2 \rho^2\, d\rho = \frac{2n[(n+l)!]^3}{(n-l-1)!} \qquad [7.138]$$

astfel încât funcţiile radiale normate pentru stările legate ale atomilor de hidrogen pot fi scrise sub forma

$$R_{nl}(r) = -\left\{\left(\frac{2Z}{na_\mu}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3}\right\}^{1/2} e^{-\rho/2}\, \rho^l L_{n+l}^{2l+1}(\rho) \qquad [7.139a]$$

sau

$$R_{nl}(r) = \frac{1}{(2l+1)!}\left\{\left(\frac{2Z}{na_\mu}\right)^3 \frac{(n+l)!}{2n(n-l-1)!}\right\}^{1/2} e^{-\rho/2}\, \rho^l\, {}_1F_1(l+1-n, 2l+2, \rho) \qquad [7.139b]$$

cu

$$\rho = \frac{2Z}{na_\mu} r, \qquad a_\mu = \frac{(4\pi\varepsilon_0)\hbar^2}{\mu e^2} \qquad [7.139c]$$

unde un factor multiplicativ constant, de modul unitate, este încă arbitrar. În scrierea lui [7.139c] am utilizat ecuaţia [7.132] care leagă polinomul Laguerre asociat $L_{n+l}^{2l+1}(\rho)$ de funcţia hipergeometrică confluentă ${}_1F_1(l+1-n, 2l+2, \rho)$.

Primele câteva funcţii proprii radiale [7.139] sunt date de

$$R_{10}(r) = 2(Z/a_\mu)^{3/2}\exp(-Zr/a_\mu)$$

$$R_{20}(r) = 2(Z/2a_\mu)^{3/2}(1-Zr/2a_\mu)\exp(-Zr/2a_\mu)$$

$$R_{21}(r) = \frac{1}{\sqrt{3}}(Z/2a_\mu)^{3/2}(Zr/a_\mu)\exp(-Zr/2a_\mu)$$

$$R_{30}(r) = 2(Z/3a_\mu)^{3/2}(1-2Zr/3a_\mu+2Z^2r^2/27a_\mu^2)\exp(-Zr/3a_\mu) \qquad [7.140]$$

$$R_{31}(r) = \frac{4\sqrt{2}}{9}(Z/3a_\mu)^{3/2}(1-Zr/6a_\mu)(Zr/a_\mu)\exp(-Zr/3a_\mu)$$

$$R_{32}(r) = \frac{4}{27\sqrt{10}}(Z/3a_\mu)^{3/2}(Zr/a_\mu)^2\exp(-Zr/3a_\mu)$$

şi sunt ilustrate în Fig. 7.9.

Utilizând funcţiile de undă radiale [7.140], împreună cu expresiile explicite ale armonicilor sferice date în *Tabelul 6.1*, prezentăm în *Tabelul 7.1* funcţiile proprii hidrogenoide complet normate, pentru stare legată, $\psi_{nlm}(r, \theta, \phi)$, pentru primele trei straturi (adică, straturile K, L şi M corespunzătoare valorilor $n = 1, 2, 3$ ale numărului cuantic principal). De asemenea, tot în *Tabelul 7.1*, am indicat notaţia spectroscopică, introdusă în discuţia despre nivelele energetice, cu indicii corespunzători valorilor numărului cuantic magnetic m (când $l \neq 0$).

Conform interpretării funcţiei de undă discutată în Capitolul 2, mărimea

$$|\psi_{nlm}(r,\theta,\phi)|^2\,\mathrm{d}\mathbf{r} = \psi^*_{nlm}(r,\theta,\phi)\,\psi_{nlm}(r,\theta,\phi)\,r^2\,\mathrm{d}r\sin\theta\,\mathrm{d}\theta\,\mathrm{d}\phi \qquad [7.141]$$

reprezintă probabilitatea de a găsi electronul în volumul elementar dr (dat în coordonate polare sferice prin $\mathrm{d}\mathbf{r} = r^2\,\mathrm{d}r\sin\theta\,\mathrm{d}\theta\,\mathrm{d}\phi$) atunci când sistemul se află într-o stare staţionară specificată prin numerele cuantice (n, l, m). Conform discuţiei urmând [7.46], *densitatea de probabilitate a poziţiei*

$$|\psi(r,\theta,\phi)|^2 = |R_{nl}(r)|^2(2\pi)^{-1}|\Theta_{lm}(\theta)|^2 \qquad [7.142]$$

nu depinde de coordonata ϕ. Aceasta reprezintă produsul dintre *factorul unghiular* $(2\pi)^{-1}|\Theta_{lm}(\theta)|^2$, studiat în Cap.6, şi mărimea $|R_{nl}(r)|^2$, care dă *densitatea electronică* în funcţie de r *după o direcţie dată*. *Funcţia de distribuţie radială*

$$D_{nl}(r) = r^2|R_{nl}(r)|^2 \qquad [7.143]$$

dă probabilitatea pe unitatea de lungime ca electronul să fie găsit la o distanţă r de nucleu. Într-adevăr, integrând [7.141] după unghiurile polare θ şi ϕ şi utilizând [7.134] şi [6.103], observăm că

$$\mathrm{d}r\int_0^\pi\sin\theta\mathrm{d}\theta\int_0^{2\pi}|\psi_{nlm}(r,\theta,\phi)|^2r^2\,\mathrm{d}\phi = r^2|R_{nl}(r)|\mathrm{d}r\int_0^\pi\sin\theta\mathrm{d}\theta\int_0^{2\pi}|Y_{lm}(\theta,\phi)|^2\,\mathrm{d}\phi = \qquad [7.144]$$

$$= r^2|R_{nl}(r)|^2\,\mathrm{d}r = D_{nl}(r)\,\mathrm{d}r$$

reprezintă probabilitatea de a găsi electronul între poziţiile r şi r+dr faţă de nucleu, indiferent de direcţie. Funcţiile de distribuţie radială $D_{nl}(r)$ corespunzătoare primelor câteva funcţii radiale sunt redate în Fig. 7.9.

BCU IAŞI CENTRALA UNIVERSITY LIBRARY

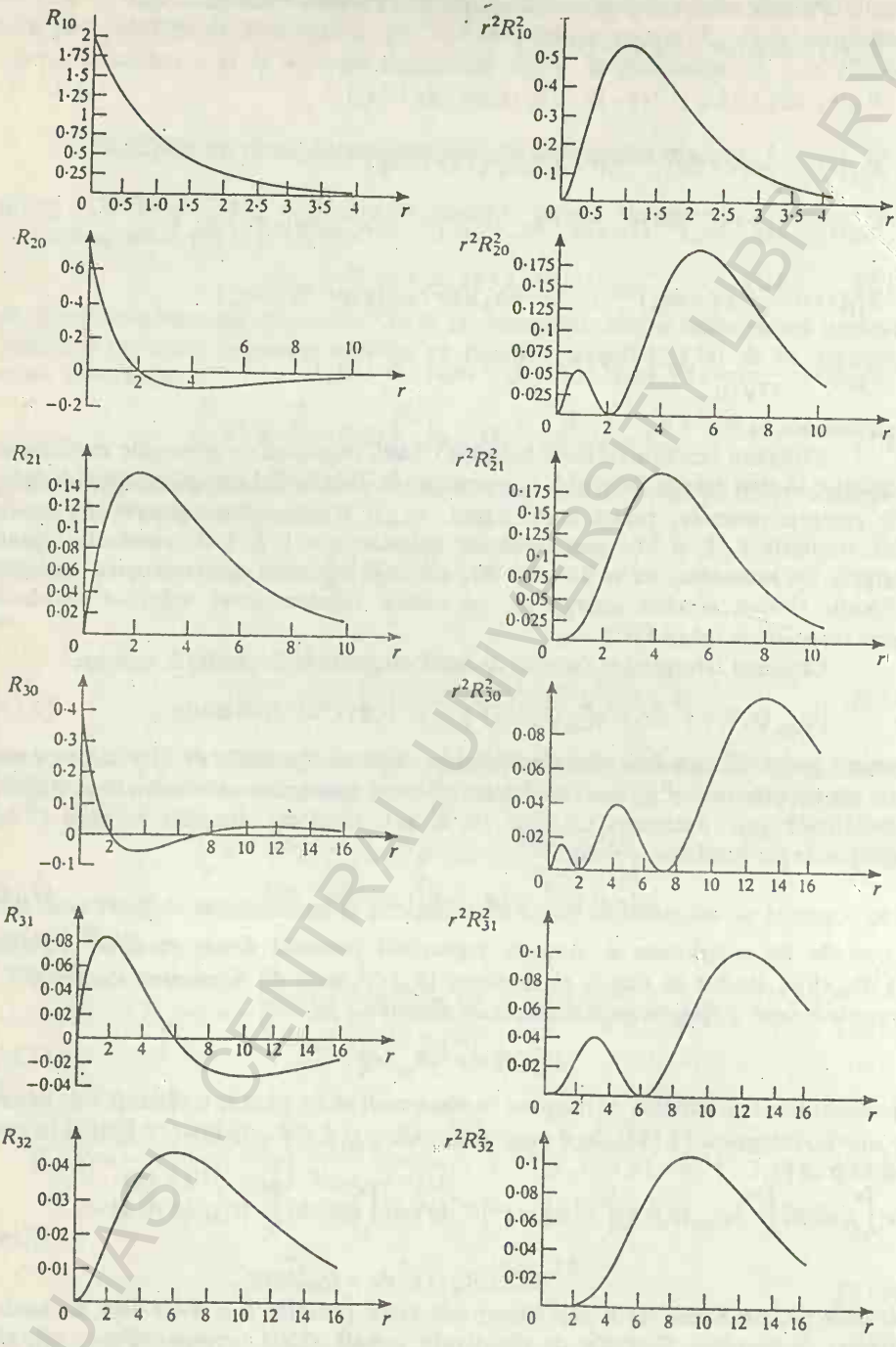


Fig. 7.9 Funcţiile radiale $R_{nl}^{(r)}$ şi funcţiile de distribuţie radială $r^2R^2_{nl}(r)$ pentru atomul de hidrogen. Unitatea de lungime este $a_\mu = (m/\mu)a_0$, unde a_0 este prima rază Bohr [1.66].

BUCUREŞTI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tabelul 7.1 Funcţiile de undă hidrogenoide complet ortonormate corespunzătoare primelor trei pături

Pătura	*Numerele cuantice*			*Notaţia spectroscopică*	*Funcţia de undă* $\psi_{nlm}(r, \theta, \phi)$
	n	l	m		
K	1	0	0	1s	$\frac{1}{\sqrt{\pi}}(Z / a_\mu)^{3/2} \exp(-Zr / a_\mu)$
L	2	0	0	2s	$\frac{1}{2\sqrt{2\pi}}(Z/a_\mu)^{3/2}(1 - Zr/2a_\mu)\exp(-Zr/2a_\mu)$
	2	1	0	$2p_0$	$\frac{1}{4\sqrt{2\pi}}(Z/a_\mu)^{3/2}(Zr/a_\mu)\exp(-Zr/2a_\mu)\cos\theta$
	2	1	±1	$2p_{\pm1}$	$\mp\frac{1}{8\sqrt{\pi}}(Z/a_\mu)^{3/2}(Zr/a_\mu)\exp(-Zr/2a_\mu)\sin\theta\exp(\pm i\phi)$
M	3	0	0	3s	$\frac{1}{3\sqrt{3\pi}}(Z/a_\mu)^{3/2}(1 - 2Zr/3a_\mu + 2Z^2r^2/27a_\mu^2)\exp(-Zr/3a_\mu)$
	3	1	0	$3p_0$	$\frac{2\sqrt{2}}{27\sqrt{\pi}}(Z/a_\mu)^{3/2}(1 - Zr/6a_\mu)(Zr/a_\mu)\exp(-Zr/3a_\mu)\cos\theta$
	3	1	±1	$3p_{\pm1}$	$\mp\frac{2}{27\sqrt{\pi}}(Z/a_\mu)^{3/2}(1 - Zr/6a_\mu)(Zr/a_\mu)\exp(-Zr/3a_\mu)\sin\theta\exp(\pm i\phi)$
	3	2	0	$3d_0$	$\frac{1}{81\sqrt{6\pi}}(Z/a_\mu)^{3/2}(Z^2r^2/a_\mu^2)\exp(-Zr/3a_\mu)(3\cos^2\theta - 1)$
	3	2	±1	$3d_{\pm1}$	$\mp\frac{1}{81\sqrt{\pi}}(Z/a_\mu)^{3/2}(Z^2r^2/a_\mu^2)\exp(-Zr/3a_\mu)\sin\theta\cos\theta\exp(\pm i\phi)$
	3	2	±2	$3d_{\pm2}$	$\frac{1}{162\sqrt{\pi}}(Z/a_\mu)^{3/2}(Z^2r^2/a_\mu^2)\exp(-Zr/3a_\mu)\sin^2\theta\exp(\pm 2i\phi)$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Din examinarea funcţiilor proprii radiale $R_{nl}(r)$ şi a funcţiilor de distribuţie radială $D_{nl}(r)$ rezultă o serie de caracteristici interesante.

1. Pentru $r = 0$ funcţiile radiale sunt diferite de zero doar pentru stări s ($l = 0$). De asemenea, să observăm că, deoarece $Y_{00} = (4\pi)^{-1/2}$ este independent de θ şi ϕ, din [7.134] şi [7.139], avem

$$\left|\psi_{n00}(0)\right|^2 = \frac{1}{4\pi}\left|R_{n0}(0)\right|^2 = \frac{Z^3}{\pi a_\mu^3 n^3}. \qquad [7.145]$$

Mai mult, fiecare din funcţiile proprii R_{n0} ale stărilor s sunt astfel încât $dR_{n0}/dr \neq 0$, la $r = 0$. Această comportare specială se datorează faptului că energia potenţială [7.91] este infinită în origine.

2. De asemenea, din [7.139] verificăm faptul că funcţiile proprii $R_{nl}(r)$ sunt proporţionale cu r^l în apropierea originii, în conformitate discuţiei generale din Secţiunea 7.2. Astfel, pentru $l \neq 0$, funcţiile de undă radiale sunt forţate să rămână mici pe distanţe proporţionale cu l. Aşa cum am văzut în Secţiunea 7.2, această comportare se datorează termenului de barieră centrifugală $l(l+1)\hbar^2/2\mu r^2$ conţinut în potenţialul efectiv. Printre funcţiile proprii radiale $R_{nl}(r)$ având acelaşi număr cuantic principal n, aceea având valoare l minimă are amplitudinea maximă în vecinătatea nucleului.

3. Polinomul Laguerre asociat $L_{n+1}^{2l+1}(\rho)$ este un polinom de grad $n_r = n - l - 1$, având n_r noduri radiale (zerouri). Astfel, funcţia de distribuţie radială $D_{nl}(r)$ are $n - l$ maxime. Remarcăm că există doar un singur maxim, atunci când pentru un n dat, numărul cuantic l al momentului cinetic orbital are valoarea sa cea mai mare $l = n - 1$. În acest caz $n_r = 0$ şi din [7.131] şi [7.139] vedem că

$$R_{n,n-1}(r) \propto r^{n-1} \exp(-Zr / na_\mu). \qquad [7.146]$$

De aici, $D_{n,n-1}(r) = r^2 R^2_{n,n-1}(r)$ va prezenta un maxim pentru o valoare a lui r obţinută prin rezolvarea ecuaţiei

$$\frac{dD_{n,n-1}}{dr} = \left(2nr^{2n-1} - \frac{2Z}{na_\mu} r^{2n}\right) \exp(-2Zr / na_\mu) = 0 \qquad [7.147]$$

adică pentru

$$r = \frac{n^2 a_\mu}{Z}. \qquad [7.148]$$

Aceasta este exact valoarea [1.74] dată de modelul Bohr. Cu toate acestea, în contrast cu modelul Bohr, împrăştierea norului electronic implică faptul că noţiunea de dimensiune este mai puţin precisă în teoria cuantică, astfel încât valoarea [7.148] ar trebui interpretată ca "distanţa cea mai probabilă". Din [7.148] observăm că această cea mai probabilă distanţă este proporţională cu n^2 şi invers proporţională cu Z. Mai general, valoarea maximă a lui $D_{nl}(r)$ se depărtează de nucleu cu creşterea valorii lui n (vezi fig. 7.9) şi devine mai apropiată de nucleu (printr-un factor Z^{-1}), când Z creşte.

Concluzionând studiul funcţiilor de undă hidrogenoide pentru stări legate, să amintim că toate funcţiile de undă de forma [7.45] se transformă conform [7.50] prin operaţia de *paritate*. În particular, acţiunea operatorului de paritate $\mathcal{P}$ asupra funcţiei de undă hidrogenoide [7.134] produce

$$\mathcal{P}\psi_{nlm}(r,\theta,\phi) = \mathcal{P}\left[R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta,\phi)\right] = R_{nl}(r)(-1)^l Y_{lm}(\theta,\phi) = \\ = (-1)^l \psi_{nlm}(r,\theta,\phi) \qquad [7.149]$$

astfel încât stările ψ_{nlm} au paritatea lui l, conform discuţiei generale din secţiunea 7.2.

Seria izoelectronică a hidrogenului. Izotopi ai hidrogenului. Pozitroniul. Miuoniul

Să recapitulăm câteva rezultate importante pe care le-am obţinut pentru sisteme hidrogenoide. Valorile proprii ale energiei sunt date de [7.114], iar funcţiile proprii de [7.134]. În particular, potenţialul de ionizare $I_p = |E_{n=1}|$ este

$$I_p = \frac{e^2}{(4\pi\varepsilon_0)a_\mu}\frac{Z^2}{2} \qquad [7.150]$$

iar "extinderea" a a funcţiei de undă care descrie mişcarea sistemului este dată, aproximativ, pentru starea legată (vezi [7.148] de

$$a = \frac{a_\mu}{Z} = \frac{(4\pi\varepsilon_0)\hbar^2}{Z\mu e^2}. \qquad [7.151]$$

Sistemele hidrogenoide pe care le-am considerat corespund unui nucleu atomic de masă M şi sarcină Ze şi unui electron de masă m şi sarcină e, interacţionând prin intermediul unui potenţial coulombian [7.91]. Atomul "normal" de hidrogen, conţinând un proton şi un electron, este prototipul acestor sisteme hidrogenoide. Ionii hidrogenoizi $He^+(Z=2)$, $Li^{++}(Z=3)$, $Be^{3+}(Z=4)$ etc. care aparţin *seriei izoelectronice a hidrogenului* sunt exemple de asemenea sisteme. Să notăm că în afara unor efecte slabe ale masei reduse, potenţialul de ionizare I_p a acestor ioni hidrogenoizi este mărit printr-un factor Z^2, în timp ce valoarea lui a pentru aceşti ioni este micşorată printr-un factor Z, în raport cu atomul de hidrogen.

Izotopii (neutri) atomului de hidrogen, deuteriul şi tritiul, constituie, de asemenea, exemple de sisteme hidrogenoide. În acest caz, protonul este înlocuit printr-un nucleu având aceeaşi sarcină $+e$, şi anume deuteron (conţinând un proton şi un neutron) în cazul deuteriului şi un triton (conţinând un proton şi doi neutroni) în cazul tritiului. Deoarece $M_d \approx 2M_p$ şi $M_t \approx 3M_p$, unde M_p este masa protonului, M_d masa deuteronului, iar M_t masa tritonului, din [7.93] se vede că masa redusă μ este uşor diferită pentru hidrogen (normal), deuteriu şi tritiu; diferenţele relative sunt de ordinul 10^{-3}. Astfel, mărimile I_p şi a sunt aproape identice pentru aceşti trei atomi, micile diferenţe de valoare a lui μ provocând *deplasări izotopice* ale liniilor spectrale pe care le-am discutat deja în secţiunea 1.4.

În afară de deuteriu şi tritiu, mai există şi alţi "izotopi" ai hidrogenului, în care rolul nucleului este jucat de altă particulă. De exemplu, *pozitroniul* (e^+e^-) este un sistem hidrogenoid legat, alcătuit dintr-un pozitron e^+ (antiparticula electronului, având aceeaşi masă m cu cea a electronului, dar de sarcină opusă) şi un electron e^-. *Miuoniul* (μ^+e^-) este un alt "izotop" al hidrogenului în care protonul a fost înlocuit printr-un miuon pozitiv μ^+, o particulă asemănătoare pozitronului e^+, doar că acesta are masa $M_\mu \approx 207\ m$ şi este instabil, cu timpul de viaţă de cca $2{,}2\cdot10^{-6}$ s. Astfel, pozitroniul şi miuoniul pot fi consideraţi ca "izotopi" uşori ai hidrogenului. Pozitroniul a fost observat prima oară în 1951, iar miuoniul în 1960. *Tabelul 7.2* dă valorile masei reduse μ, "raza" redusă a şi potenţialul de ionizare I_p pentru pozitroniu şi miuoniu, comparate cu cele ale atomului de

hidrogen. Ar trebui să notăm că atât pozitroniul cât şi miuoniul sunt *instabili*. Într-adevăr, miuoniul are un timpul de viaţă de $2{,}2\cdot10^{-6}$ s (care este timpul de viaţă al miuonului μ^+ însuşi), în timp ce în pozitroniu electronul şi pozitronul se pot anihila, energia lor totală, inclusiv energia restului de masă, fiind complet transformată în radiaţie electromagnetică (fotoni).

Pozitroniul şi miuoniul au atras un interes deosebit, deoarece ei conţin numai *leptoni* (adică particule neafectate de interacţiile tari) şi, deci, constituie, în particular, sisteme convenabile pe care predicţiile electrodinamicii cuantice pot fi verificate cu precizie.

Tabelul 7.2. Masa redusă μ, "raza" a şi potenţialul de ionizare I_P pentru câteva sisteme hidrogenoide speciale, comparate cu mărimile corespunzătoare pentru atomul de hidrogen (pe^-). Sunt utilizate următoarele "unităţi atomice": unitatea de masă = masa electronului m; unitatea de lungime = raza Bohr a_0 (vezi [1.66]); unitatea de energie = $e^2/[(4\pi\varepsilon_0)\,a_0]$, adică dublul potenţialului de ionizare al atomului de hidrogen (cu o masă nucleară infinită)

Sistemul	*Masa redusă* μ	*"Raza"* a	*Potenţialul de ionizare* I_P
(pe^-)	$\frac{1836}{1837}\cong 1$	$\approx a_0 = 1$	$\approx \frac{e^2}{(4\pi\varepsilon_0)\,2a_0} = 0{,}5$
(e^+e^-)	0,5	2	0,25
(μ^+e^-)	$\frac{207}{208}\cong 1$	$\approx a_0 = 1$	$\approx 0{,}5$
$(p\mu^-)$	≈ 186	$\approx 5{,}4\times10^{-3}$	≈ 93

Atomi miuonici

Până acum, pentru toţi atomii hidrogenoizi am considerat că particula negativă este electronul. În 1947, J.A.Wheeler a sugerat faptul că şi alte particule negative pot forma un sistem legat cu un nucleu. În particular, acesta este cazul pentru un lepton, cum ar fi *miuonul negativ* μ^-, antiparticula miuonului pozitiv μ^+, având aceeaşi masă $M_\mu \approx 207m$ şi acelaşi timp de viaţă ($2{,}2\cdot10^{-6}$ s), dar sarcina negativă - e. Miuonul negativ μ^- este, prin urmare, un fel de "electron greu". Cum acesta se deplasează încet prin materie, el poate fi capturat prin atracţia coulombiană a unui nucleu de sarcină Z, formând astfel un *atom miuonic*.

Cel mai simplu exemplu de atom miuonic îl constituie sistemul legat $(p\mu^-)$ constând dintr-un proton p şi un miuon negativ μ^-. Având în vedere că miuonul are masa $M_\mu \approx 207\,m$, masa redusă a miuonului în raport cu protonul este de aproximativ 186 ori masa electronului. Ca urmare, din [7.151] observăm că "raza" a a hidrogenului miuonic $(p\mu^-)$ este de 186 de ori mai mică decât cea a atomului de hidrogen normal (pe^-). Pe de altă parte, utilizând [7.150], vedem că potenţialul de ionizare I_p al atomului miuonic $(p\mu^-)$ este de 186 ori mai mare decât mărimea corespunzătoare pentru atomul de hidrogen obişnuit (vezi *Tabelul 7.2*). Frecvenţele liniilor spectrale corespunzătoare tranziţiilor dintre nivelele energetice ale $(p\mu^-)$ pot fi obţinute, astfel, din cele ale atomului de

hidrogen prin multiplicarea cu factorul 186. În cazul tranziţiilor dintre cele mai joase nivele energetice ale ($p\mu^-$), liniile spectrale aparţin domeniului razelor X.

7.6. OSCILATORUL IZOTROP TRIDIMENSIONAL

Ca un ultim exemplu de câmp central, vom considera mişcarea unei particule de masă μ într-un potenţial

$$V(r) = \frac{1}{2}kr^2 = \frac{1}{2}\mu\omega^2 r^2 \qquad [7.152]$$

care corespunde unui oscilator izotrop tridimensional de pulsaţie $\omega = (k/\mu)^{1/2}$. În secţiunea 7.1 am rezolvat ecuaţia Schrödinger corespunzătoare în coordonate carteziene. În particular, am găsit că nivelele energetice sunt date de $E_n = (n + 3/2)\,\hbar\omega$, unde $n = 0, 1, 2,...$, fiecare nivel energetic E_n fiind degenerat de ordinul $(n+1)(n+2)/2$.

În această secţiune, vrem să analizăm această problemă utilizând coordonate polare sferice, astfel încât să căutăm soluţii ale ecuaţiei Schrödinger de forma [7.45]. În acest caz, ecuaţia radială [7.52] pentru funcţia $u_{El}(r) = rR_{El}(r)$ devine

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} + \frac{2\mu E}{\hbar^2} - \frac{\mu^2\omega^2 r^2}{\hbar^2}\right] u_{El}(r) = 0. \qquad [7.153]$$

Este convenabil să introducem variabila adimensională

$$\rho = \alpha r \qquad [7.154]$$

unde

$$\alpha = \left(\frac{\mu k}{\hbar^2}\right)^{1/4} = \left(\frac{\mu\omega}{\hbar}\right)^{1/2} \qquad [7.155]$$

şi valoarea proprie adimensională

$$\lambda = \frac{2E}{\hbar\omega} \qquad [7.156]$$

astfel încât ecuaţia [7.153] se scrie acum

$$\left[\frac{d^2}{d\rho^2} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} + \lambda - \rho^2\right] u_{El}(\rho) = 0. \qquad [7.157]$$

Să studiem mai întâi comportarea asimptotică a funcţiei $u_{El}(\rho)$. Când $\rho \to \infty$, putem neglija termenii $l(l+1)/\rho^2$ şi λ comparat cu ρ^2, astfel încât [7.157] se reduce la

$$\left[\frac{d^2}{d\rho^2} - \rho^2\right] u_{El}(\rho) = 0 \qquad [7.158]$$

care este aceeaşi ecuaţie asimptotică ca cea studiată în Secţiunea 4.7 în cazul unidimensional (vezi [4.126]). Pentru ρ suficient de mare, funcţiile $u_{El}(\rho) = \rho^p \exp(\pm\rho^2/2)$ satisfac [7.158], în ceea ce priveşte termenii principali, care sunt de ordinul $\rho^2 u_{El}(\rho)$, când p ia orice valoare finită. Întrucâ funcţia $u_{El}(r)$ trebuie să fie limitată pretutindeni, păstrăm doar semnul minus la exponent. Acest lucru sugerează căutarea de soluţii ale [7.157] de forma

$$u_{El}(\rho) = e^{-\rho^2/2} v(\rho) \qquad [7.159]$$

unde am scris $v(\rho) \equiv v_{El}(\rho)$. Înlocuind [7.159]în [7.157]. obţinem, pentru $v(\rho)$, ecuaţia

BCU "I. CENTRAL UNIVERSITARĂ LIBRARY

$$\left(\frac{d^2}{d\rho^2}-2\rho\frac{d}{d\rho}-\frac{l(l+1)}{\rho^2}+\lambda-1\right)v(\rho)=0. \qquad [7.160]$$

Din discuţia generală din secţiunea 7.2 ştim că $u_{El}(\rho)$ - şi, deci, $v(\rho)$ - se comportă în apropierea originii ca ρ^{l+1}. Prin urmare, căutăm o soluţie a lui [7.160] de forma

$$v(\rho)=\rho^{l+1}w(\rho). \qquad [7.161]$$

Prin înlocuirea lui [7.161] în [7.160] găsim că funcţie $w(\rho)$ satisface ecuaţia diferenţială

$$\frac{d^2w}{d\rho^2}+2\left(\frac{l+1}{\rho}-\rho\right)\frac{dw}{d\rho}+\left[\lambda-2\left(l+\frac{3}{2}\right)\right]w(\rho)=0. \qquad [7.162]$$

Prin introducerea unei noi variabile independente $\zeta=\rho^2$, această ecuaţie trece în ecuaţia diferenţială

$$\zeta\frac{d^2w}{d\zeta^2}+\left[\left(l+\frac{3}{2}\right)-\zeta\right]\frac{dw}{d\zeta}-\left[\frac{1}{2}\left(l+\frac{3}{2}\right)-\frac{\lambda}{4}\right]w(\zeta)=0 \qquad [7.163]$$

care este chiar ecuaţia Kummer-Laplace [7.117], cu $z=\zeta$, $a=(l+3/2)/2-\lambda/4$ şi $c=l+3/2$. Astfel, soluţia lui [7.163], regulată în origine, este dată de

$$w(\zeta)=C_1F_1\left[\frac{1}{2}\left(l+\frac{3}{2}\right)-\frac{\lambda}{4},l+\frac{3}{2},\zeta\right] \qquad [7.164]$$

unde C este o constantă.

Nivelele energetice

Examinând soluţia [7.164] la limita ζ mare, din [7.119] remarcăm că seria hipergeometrică confluentă [7.118] pentru ${}_1F_1[(l+3/2)/2-\lambda/4,\ l+3/2,\ \zeta]$ este proporţională cu $\zeta^{-(l+3/2+\lambda/2)/2}\exp(\zeta)$. Astfel, utilizând [7.159] şi [7.161], observăm că dacă seria nu este finită, funcţia $U_{El}(\rho)$ va avea o comportare asimptotică de tipul

$$u_{El}(\rho)\underset{\rho\to\infty}{\propto}\rho^{-(\lambda+1)/2}\,e^{\rho^2/2} \qquad [7.165]$$

ceea ce este inadmisibil. Singura cale de a evita această divergenţă este de a transforma seria hipergeometrică confluentă într-un *polinom* de grad n_r, impunând condiţia

$$\frac{1}{2}\left(l+\frac{3}{2}\right)-\frac{\lambda}{4}=-n_r \qquad [7.166]$$

unde *numărul cuantic radial* $n_r=0,1,2,\ldots$ este un întreg pozitiv sau zero. Această condiţie mai poate fi scrisă sub forma

$$\lambda=2\left(n+\frac{3}{2}\right) \qquad [7.167]$$

cu

$$n=2n_r+l,\qquad n=0,1,2,\ldots \qquad [7.168]$$

iar din [7.156] observăm că nivelele energetice sunt date de

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$E_n = \left(n + \frac{3}{2}\right)\hbar\omega, \qquad n = 0, 1, 2, \ldots \qquad [7.169]$$

în acord cu rezultatul [7.37] din secţiunea 7.1.

Funcţiile proprii ale oscilatorului izotrop tridimensional

Utilizând [7.154], [7.159], [7.161], [7.164] şi [7.166] găsim că funcţiile proprii radiale $R_{El}(r) = r^{-1}U_{El}(r)$ ale oscilatorului izotrop tridimensional sunt date de

$$R_{El}(r) = N\, e^{-\alpha^2 r^2/2}\, r^l\, {}_1F_1\left(-n_r, l + \frac{3}{2}, \alpha^2 r^2\right) \qquad [7.170]$$

unde $\alpha(\mu\omega/\hbar)^{1/2}$ şi N este o constantă de normare. Astfel, din [7.45], rezultă că, în coordonate polare sferice, funcţiile proprii complete ale oscilatorului izotrop tridimensional sunt date de

$$\psi_{Elm}(r, \theta, \phi) = N\, e^{-\alpha^2 r^2/2}\, r^l\, {}_1F_1\left(-n_r, l + \frac{3}{2}, \alpha^2 r^2\right) Y_{lm}(\theta, \phi). \qquad [7.171]$$

Cu excepţia stării fundamentale ($n = 0$), nivelele energetice [7.169] sunt *degenerate*. Într-adevăr, pentru n par există $n/2+1$ partiţii ale lui n, conform lui [7.168], iar pentru n impar există $(n+1)/2$ partiţii. Mai mult decât atât, pentru fiecare valoare a lui l, există o degenerare $(2l+1)$, în raport cu numărul cuantic magnetic m (care poate lua valorile $(-l, -l+1, \ldots l)$. Ca urmare, există o singură funcţie proprie pentru $n = 0$, trei funcţii proprii liniar independente pentru $n = 1$ (corespunzătoare lui $l = 1$ şi $m = -1, 0, +1$), şase pentru $n = 2$ (una corespunzătoare lui $l = 0$ şi cinci pentru $l = 2$) etc. În general, există $(n+1)(n+2)/2$ funcţii proprii liniar independente pentru fiecare valoare a lui n, în acord cu conluzia obţinută în secţiunea 7.1.

PROBLEME

7.1 Se consideră o particulă de masă μ într-o cutie cu pereţi impenetrabili de dimensiuni L_1, L_2 şi L_3. Dacă $L_1 = L_2$, obţineţi energiile permise şi discutaţi degenerarea primelor câteva nivele energetice.

7.2 Se consideră un oscilator armonic anizotrop descris de hamiltonianul

$$H = \frac{1}{2\mu}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + \frac{1}{2}k_1(x^2 + y^2) + \frac{1}{2}k_2 z^2.$$

(a) Găsiţi nivelele energetice şi funcţiile proprii corespunzătoare ale energiei, folosind coordonate carteziene. Care sunt degenerările nivelelor, presupunând că $\omega_1 = (k_1/\mu)^{1/2}$ şi $\omega_2 = (k_2/\mu)^{1/2}$ sunt incomensurabile?

(b) Pot fi stările staţionare stări proprii pentru L^2? Dar pentru L_z?

7.3 Arătaţi că toate soluţiile ecuaţiei Schrödinger [7.41] pot fi obţinute sub forma unor combinaţii liniare de soluţii separabile de forma [7.43].

(*Indicaţie.* Folosiţi ortonormarea şi relaţiile de închidere satisfăcute de armonicile sferice).

7.4 Arătaţi că dacă $p = 2$ şi $b_0 < 0$ în [7.55], atunci soluţiile fizic acceptabile ale lui [7.52] există doar dacă $b_0 > -\hbar^2/8\mu$.

7.5 Demonstraţi că funcţiile Bessel şi Neumann sferice definite prin [7.63a] şi [7.63b] satisfac ecuaţia diferenţială [7.61].

7.6 Utilizând ecuaţiile [7.63], obţineţi termenul principal al lui $j_l(\rho)$ şi $n_l(\rho)$ pentru valori mici şi mari ale lui ρ.

7.7 Se consideră o particulă de masă μ într-o cutie sferică de rază a.
(a) Scrieţi ecuaţia care determină nivelele energetice permise.
(b) Rezolvaţi această ecuaţie în mod explicit pentru cazul $l = 0$.

7.8 Rezolvaţi numeric ecuaţia [7.87] pentru a obţine nivelele energetice $l = 0$ şi funcţiile radiale normate corespunzătoare pentru o groapă de potenţial dreptunghiulară tridimensională, astfel încât

$$\gamma = (2\mu V_0 a^2 / \hbar^2)^{1/2} = 5.$$

7.9 Demonstraţi ecuaţia [7.90].

7.10 Se consideră o particulă de masă μ mişcându-se într-o groapă de potenţial foarte adâncă pentru care $Ka \gg l$. Arătaţi că pentru stările legate cu $|E| \ll V_0$, ecuaţia [7.86] se reduce la

$$Ka - l\pi/2 \cong (n + \tfrac{1}{2})\pi; \qquad n = 0, 1, 2, \ldots$$

şi că nivelele energetice sunt date aproximativ de

$$E \cong -2V_0\{1 - [n + (l+1)/2]\pi/\gamma\}.$$

7.11 (a) Arătaţi că pentru o groapă de potenţial dreptunghiulară, stările legate de energie zero cu $l > 0$, apar atunci când

$$j_{l-1}(\gamma) = 0.$$

(b) Deduceţi din această condiţie faptul că valoarea lui γ, necesară a lega o particulă cu numărul cuantic l al momentului cinetic, creşte cu creşterea lui l.

7.12 (a) Demonstraţi relaţiile [7.125] şi [7.126] satisfăcute de polinoamele Laguerre.
(b) Arătaţi că ecuaţia diferenţială de cel mai mic ordin şi care implică doar pe $L_q(\rho)$ este dată de [7.127].

7.13 Demonstraţi ecuaţia [7.129].

7.14 Orice regiune din spaţiu în care energia cinetică T a particulei ar deveni negativă este interzisă pentru mişcarea clasică. Pentru un atom de hidrogen, în stare fundamentală
(a) găsiţi regiunea clasic interzisă; şi
(b) utilizând funcţia de undă $\psi_{100}(r)$ a stării fundamentale, calculaţi posibilitatea de a găsi electronul în această regiune.

7.15 Utilizând funcţia generatoare [7.130] şi procedând ca în cazul oscilatorului armonic liniar (vezi Secţiunea 4.7), evaluaţi integrala [7.138].

7.16 Utilizând funcţia generatoare [7.130], arătaţi că valorile medii

$$\langle r^k \rangle_{nlm} = \int \psi^*_{nlm}(\mathbf{r}) r^k \psi_{nlm}(\mathbf{r})\, d\mathbf{r} = \int_0^\infty |R_{nl}(r)|^2 r^{k+2}\, dr$$

sunt date, respectiv, pentru $k = 1, -1, -2$ şi -3, de

$$\langle r \rangle_{nlm} = a_\mu \frac{n^2}{Z}\left\{1 + \frac{1}{2}\left[1 - \frac{l(l+1)}{n^2}\right]\right\} \qquad (1)$$

BCU IAŞI - CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\langle r^{-1}\rangle_{nlm} = \frac{Z}{a_\mu n^2} \tag{2}$$

$$\langle r^{-2}\rangle_{nlm} = \frac{Z^2}{a_\mu^2 n^3 (l+\frac{1}{2})} \tag{3}$$

$$\langle r^{-3}\rangle_{nlm} = \frac{Z^3}{a_\mu^3 n^3 l(l+\frac{1}{2})(l+1)}. \tag{4}$$

7.17 Utilizând rezultatul (2) din problema precedentă, împreună cu [7.144], arătaţi că pentru un atom hidrogenoid, valoarea medie a operatorului de energie cinetică T şi cea a energiei potenţiale V într-o stare legată nlm sunt astfel încât

$$2\langle T\rangle_{nlm} = -\langle V\rangle_{nlm}.$$

Legaţi rezultatul dumneavoastră de teorema virialului din secţiunea 5.7.

7.18 Se consideră un atom de hidrogen a cărui funcţie de undă la $t = 0$ este umătoarea suprapunere de funcţii proprii $\psi_{nlm}(\mathbf{r})$ ale energiei:

$$\Psi(\mathbf{r}, t=0) = \frac{1}{\sqrt{14}}\left[2\psi_{100}(\mathbf{r}) - 3\psi_{200}(\mathbf{r}) + \psi_{322}(\mathbf{r})\right].$$

(a) Este aceasta o funcţie proprie a operatorului de paritate?

(b) Care este probabilitatea de a găsi sistemul în starea fundamentală (100)? Dar în starea (200)? Dar în starea (322)? Dar în altă stare proprie a energiei?

(c) Care este valoarea medie a energiei: pentru operatorul $\mathbf{L}^2$; pentru operatorul L_z?

7.19 Găsiţi nivelele energetice şi funcţiile proprii corespunzătoare unei particule de masă μ, într-un potenţial $V(r) = (A/r^2 + Br^2)$, unde $A \geq 0$ şi $B > 0$. În cazul $A = 0$, comparaţi rezultatul dumneavoastră cu cel obţinut în Secţiunea 7.6 pentru oscilatorul izotrop tridimensional.

(*Indicaţie.*: Puneţi $l'(l'+1) = l(l+1) + 2\mu A/\hbar^2$ şi comparaţi ecuaţia radială pe care aţi obţinut-o cu [7.153]).

7.20 Un oscilator armonic bidimensional are hamiltonianul

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}\right] + \frac{1}{2}k_1 x^2 + \frac{1}{2}k_2 y^2.$$

(a) Să se arate că nivelele energetice sunt date de

$$E_{n_x n_y} = \left(n_x + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_1 + \left(n_y + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_2, \qquad \begin{matrix} n_x = 0,1,2,\ldots \\ n_y = 0,1,2,\ldots \end{matrix}$$

unde $\omega_1 = (k_1/\mu)^{1/2}$ şi $\omega_2 = (k^2/\mu)^{1/2}$. Să se obţină funcţiile proprii corespunzătoare ale energiei în termenii funcţiilor de undă ale oscilatorului armonic liniar unidimensional din secţiunea 4.7.

(b) Presupunând că oscilatorul armonic este izotrop ($k_1 = k_2 = k$), care este degenerarea fiecărui nivel energetic ?

(c) Să se rezolve ecuaţia Schrödinger pentru oscilatorul izotrop tridimensional în coordonate polare plane (r, ϕ). Folosind faptul că operatorul Laplace este dat în aceste coordonate de expresia

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2}\frac{\partial^2}{\partial \phi^2}$$

şi introducând mărimile adimensionale

$$\rho = \alpha r, \qquad \lambda = 2E/\hbar\omega,$$

unde $\alpha = (\mu k/\hbar^2)^{1/4} = (\mu\omega/\hbar)^{1/2}$, să se arate mai întâi că funcţiile proprii sunt de forma

$$\psi = e^{-\rho^2/2}\,\rho^{|m|} g(\rho)\, e^{im\phi}, \qquad m = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots$$

unde funcţia $g(\rho)$ trebuie să satisfacă ecuaţia diferenţială

$$\frac{d^2 g}{d\rho^2} + \left[\frac{2|m|+1}{\rho} - 2\rho\right]\frac{dg}{d\rho} - [2(|m|+1) - \lambda]\, g = 0. \tag{1}$$

Apoi, luând ca o nouă variabilă $v = \rho^2$, să se demonstreze că ecuaţia (1) se transformă într-o ecuaţie Kummer-Laplace

$$v\frac{d^2 g}{dv^2} + [(|m|+1) - v]\frac{dg}{dv} - \frac{1}{2}\left[(|m|+1) - \frac{\lambda}{2}\right] g = 0 \tag{2}$$

a cărei soluţie regulată în $v = 0$ este funcţia hipergeometrică confluentă

$$g(v) = {}_1F_1(a, c, v) \tag{3}$$

cu

$$a = \frac{1}{2}\left(|m| + 1 - \frac{\lambda}{2}\right), \qquad c = |m| + 1. \tag{4}$$

Utilizând aceste rezultate, să se arate că funcţiile proprii sunt date de

$$\psi_{n_r, m}(\rho, \phi) = N e^{-\rho^2/2}\,\rho^{|m|}\,{}_1F_1(-n_r, |m|+1, \rho^2)\, e^{im\phi} \tag{5}$$

unde $n_r = 0, 1, 2, \ldots$, $m = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots$, iar N este o constantă de normare. Demonstraţi că nivelele de energie sunt date de

$$E_n = \hbar\omega(n + 1) \tag{6}$$

unde

$$n = 2n_r + |m| = 0, 1, 2, \ldots \tag{7}$$

Discutaţi degenerarea nivelelor energetice şi comparaţi rezultatele dumneavoastră cu cele obţinute prin folosirea coordonatelor carteziene.

7.21 Coordonatele parabolice (ξ, η, ϕ) ale unui punct în spaţiul tridimensional sunt definite prin relaţiile

$$x = \sqrt{\xi\eta}\cos\phi, \qquad \xi = r + z$$
$$y = \sqrt{\xi\eta}\sin\phi, \qquad \eta = r - z$$
$$z = \tfrac{1}{2}(\xi - \eta), \qquad \phi = \operatorname{arc\,tg}(y/x)$$
$$z = \tfrac{1}{2}(\xi + \eta)$$

iar operatorul Laplace este dat, în aceste coordonate, de

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\nabla^2 = \frac{4}{\xi+\eta}\left[\frac{\partial}{\partial\xi}\left(\xi\frac{\partial}{\partial\xi}\right)+\frac{\partial}{\partial\eta}\left(\eta\frac{\partial}{\partial\eta}\right)\right]+\frac{1}{\eta\xi}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}.$$

(a) Demonstraţi că ecuaţia Schrödinger [7.94] cu un potenţial coulombian este separabilă în aceste coordonate.

(*Indicaţie.*: Scrieţi funcţiile proprii sub forma

$$\psi = f_1(\xi) f_2(\eta)\, e^{im\phi}, \qquad m = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots$$

şi arătaţi că ecuaţia Schrödinger poate fi înlocuită prin două ecuaţii diferenţiale

$$\frac{d}{d\xi}\left(\xi\frac{df_1}{d\xi}\right)-\left(\frac{1}{4}\lambda^2\xi+\frac{m^2}{4\xi}+\nu_1\right)f_1 = 0$$

$$\frac{d}{d\eta}\left(\eta\frac{df_1}{d\eta}\right)-\left(\frac{1}{4}\lambda^2\eta+\frac{m^2}{4\eta}+\nu_2\right)f_2 = 0$$

unde $\lambda^2 = -2\mu E/\hbar^2$, iar constantele de separare ν_1 şi ν_2 sunt legate prin

$$\nu_1+\nu_2 = -\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{\mu}{\hbar^2}.\Big)$$

(b) Considerând că energia este negativă (spectrul discret), obţineţi funcţiile $f_1(\xi)$ şi $f_2(\eta)$ şi, deci, funcţiile proprii şi nivelele energetice. Comparaţi rezultatele dumneavoastră cu cele obţinute în text, în coordonate polare sferice.

BCU IASI \ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

8 METODE DE APROXIMAŢIE PENTRU PROBLEME STAŢIONARE

Ca şi în cazul mecanicii clasice, şi în mecanica cuantică există relativ puţine probleme interesante din punct de vedere fizic care pot fi rezolvate exact. Prin urmare, în aproape toate aplicaţiile teoriei, metodele de aproximaţie sunt foarte importante. În acest capitol şi în următorul vom dezvolta câteva metode de aproximaţie pentru a studia în principal stările legate ale sistemelor fizice; metodele de aproximaţie pentru problemele de ciocniri, care se ocupă cu partea de continuu a spectrului, vor fi discutate în Cap.13.

Metodele de aproximaţie pot fi împărţite convenabil în două grupe, după cum hamiltonianul sistemului este sau nu dependent de timp. Cazul dependent de timp va fi analizat în Cap.9. În capitolul de faţă ne vom ocupa cu determinarea aproximativă a energiilor proprii discrete şi a funcţiilor proprii corespunzătoare pentru stările staţionare ale hamiltonianului independent de timp. Vom începe prin analiza teoriei perturbaţiilor care studiază schimbările induse într-un sistem de o mică perturbaţie. În secţiunea 8.1 vom dezvolta o metodă de perturbaţie staţionară pentru cazul unui nivel energetic nedegenerat. Generalizarea problemei în cazul nivelelor energetice degenerate va fi discutată în secţiunea 8.2. Următoarea secţiune este consacrată metodei variaţionale. În sfîrşit, în secţiunea 8.4 vom discuta metoda de aproximaţie semiclasică a lui Wentzel, Kramers şi Brillouin, cunoscută sub numele de aproximaţia WKB.

8.1 TEORIA PERTURBAŢIEI INDEPENDENTE DE TIMP PENTRU UN NIVEL ENERGETIC NEDEGENERAT

În această secţiune şi în următoarea vom discuta *teoria perturbaţiei Rayleigh-Schrödinger*, care analizează modificările nivelelor energetice discrete şi funcţiile proprii corespunzătoare ale unui sistem atunci când se aplică o perturbaţie.

Să presupunem că hamiltonianul independent de timp, H al unui sistem poate fi exprimat ca

$$H = H_0 + \lambda H' \qquad [8.1]$$

unde, hamiltonianul "neperturbat" H_0 este suficient de simplu, astfel încât ecuaţia Schrödinger independentă de timp corespunzătoare

$$H_0\psi_n^{(0)} = E_n^{(0)}\psi_n^{(0)} \qquad [8.2]$$

poate fi rezolvată, iar $\lambda H'$ reprezintă o perturbaţie mică. Mărimea λ este un parametru real care va fi utilizat mai jos pentru a face distincţie între diferitele ordine ale calculului perturbaţiei. Putem permite ca λ să tindă la zero, caz în care hamiltonianul H se reduce la

hamiltonianul neperturbat H_0, sau putem să-l facem pe λ să atingă valoarea sa maximă pe care o vom alege ca fiind $\lambda = 1$.

Presupunem că funcţiile proprii cunoscute $\psi_n^{(0)}$ corespunzătoare valorilor proprii cunoscute $E_n^{(0)}$ ale lui H_0 formează un set complet ortonormat (care poate fi parţial continuu). Astfel, dacă $\psi_i^{(0)}$ şi $\psi_j^{(0)}$ sunt doi membri ai acestui set avem

$$\left\langle \psi_i^{(0)} \middle| \psi_j^{(0)} \right\rangle = \delta_{ij} \qquad [8.3]$$

unde, pentru simplitatea notaţiei, semnificaţia lui δ_{ij} este implicit extinsă pentru a acoperi posibilitea ca atât $\psi_i^{(0)}$, cât şi $\psi_j^{(0)}$ să fie stări discrete sau continue. Problema cu valori proprii pe care vrem să o rezolvăm este

$$H\psi_n = E_n\psi_n \qquad [8.4]$$

Să considerăm un nivel energetic particular, discret, neperturbat, $E_n^{(0)}$, presupus nedegenerat (celelalte nivele energetice neperturbate pot fi degenerate). Presupunem că perturbaţia $\lambda H'$ este suficient de mică, astfel încât nivelul energetic perturbat E_n este mult mai apropiat de $E_n^{(0)}$ decât orice alt nivel neperturbat. Când λ tinde la zero, avem

$$\lim_{\lambda \to 0} E_n = E_n^{(0)}. \qquad [8.5]$$

În mod similar, deoarece starea n este nedegenerată, funcţia proprie perturbată ψ_n trebuie să aproximeze funcţia proprie neperturbată $\psi_n^{(0)}$, când λ tinde la zero

$$\lim_{\lambda \to 0} \psi_n = \psi_n^{(0)}. \qquad [8.6]$$

Ideea fundamentală a teoriei perturbaţiei este aceea de a presupune că atât valorile proprii, cât şi funcţiile proprii ale lui H pot fi dezvoltate în puteri ale parametrului de perturbaţie λ. Aceasta înseamnă

$$E_n = \sum_{j=0}^{\infty} \lambda^j E_n^{(j)} \qquad [8.7]$$

şi

$$\psi_n = \sum_{j=0}^{\infty} \lambda^j \psi_n^{(j)} \qquad [8.8]$$

unde j, puterea lui λ, reprezintă ordinul perturbaţiei. Înlocuind dezvoltările [8.7] şi [8.8] în ecuaţia Schrödinger [8.4], avem

$$\begin{aligned} (H_0 + \lambda H')(\psi_n^{(0)} + \lambda\psi_n^{(1)} + \lambda^2\psi_n^{(2)} + \ldots) = \\ = (E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \ldots)(\psi_n^{(0)} + \lambda\psi_n^{(1)} + \lambda^2\psi_n^{(2)} + \ldots). \end{aligned} \qquad [8.9]$$

Acum, egalăm coeficienţii puterilor egale ale lui λ din cei doi membri ai acestei ecuaţii. Începând cu λ^0, găsim, cum era de aşteptat, că $H_0\psi_n^{(0)} = E_n^{(0)}\psi_n^{(0)}$. Mai departe, coeficienţii lui λ dau

$$H_0\psi_n^{(1)} + H'\psi_n^{(0)} = E_n^{(0)}\psi_n^{(1)} + E_n^{(1)}\psi_n^{(0)} \qquad [8.10]$$

în timp ce cei ai lui λ^2 conduc la

$$H_0\psi_n^{(2)} + H'\psi_n^{(1)} = E_n^{(0)}\psi_n^{(2)} + E_n^{(1)}\psi_n^{(1)} + E_n^{(2)}\psi_n^{(0)}. \qquad [8.11]$$

Mai general, egalând coeficienţii lui λ^j în [8.9], pentru $j \geq 1$, avem

$$H_0\psi_n^{(j)} + H'\psi_n^{(j-1)} = E_n^{(0)}\psi_n^{(j)} + E_n^{(1)}\psi_n^{(j-1)} + \ldots + E_n^{(j)}\psi_n^{(0)}. \qquad [8.12]$$

Pentru a obţine corecţia energetică de ordinul întâi $E_n^{(1)}$, înmulţim [8.10] cu $\psi_n^{(0)*}$ şi integrăm după toate coordonatele. Aceasta dă

$$\left\langle \psi_n^{(0)} \middle| H_0 - E_n^{(0)} \middle| \psi_n^{(1)} \right\rangle + \left\langle \psi_n^{(0)} \middle| H' - E_n^{(1)} \middle| \psi_n^{(0)} \right\rangle = 0. \qquad [8.13]$$

Acum, folosind [8.2] şi faptul că operatorul H_0 este hermitic, avem

$$\left\langle \psi_n^{(0)} \middle| H_0 \middle| \psi_n^{(1)} \right\rangle = \left\langle \psi_n^{(1)} \middle| H_0 \middle| \psi_n^{(0)} \right\rangle^* = E_n^{(0)} \left\langle \psi_n^{(1)} \middle| \psi_n^{(0)} \right\rangle^* = \qquad [8.14]$$

$$= E_n^{(0)} \left\langle \psi_n^{(0)} \middle| \psi_n^{(1)} \right\rangle$$

astfel că primul termen din [8.13] se anulează. În plus, deoarece $\left\langle \psi_n^{(0)} \middle| \psi_n^{(0)} \right\rangle = 1$, observăm că [8.13] se reduce la

$$E_n^{(1)} = \left\langle \psi_n^{(0)} \middle| H' \middle| \psi_n^{(0)} \right\rangle. \qquad [8.15]$$

Aceasta reprezintă un *rezultat foarte important*. El ne spune că, pentru un nivel nedegenerat, corecţia de ordinul întâi a energiei este chiar perturbaţia H' mediată pe starea corespunzătoare neperturbată a sistemului.

Procedând într-un mod analog şi cu ecuaţia [8.11], avem

$$\left\langle \psi_n^{(0)} \middle| H_0 - E_n^{(0)} \middle| \psi_n^{(2)} \right\rangle + \left\langle \psi_n^{(0)} \middle| H' - E_n^{(1)} \middle| \psi_n^{(1)} \right\rangle - E_n^{(2)} = 0. \qquad [8.16]$$

Din nou, primul termen se anulează, astfel încât corecţia de energie de ordinul doi este dată de

$$E_n^{(2)} = \left\langle \psi_n^{(0)} \middle| H' - E_n^{(1)} \middle| \psi_n^{(1)} \right\rangle. \qquad [8.17]$$

Expresiile pentru corecţiile de energie de ordin mai mare pot fi obţinute într-un mod asemănător din [8.12]. În particular, se obţine (Problema 8.2)

$$E_n^{(3)} = \left\langle \psi_n^{(1)} \middle| H' - E_n^{(1)} \middle| \psi_n^{(1)} \right\rangle - 2E_n^{(2)} \left\langle \psi_n^{(0)} \middle| \psi_n^{(1)} \right\rangle. \qquad [8.18]$$

Este interesant de notat că cunoaşterea funcţiei de undă neperturbate, $\psi_n^{(0)}$ dă $E_n^{(0)}$ şi $E_n^{(1)}$, în timp ce cunoaşterea corecţiei funcţiei de undă de ordinul întâi $\psi_n^{(1)}$ dă $E_n^{(2)}$ şi $E_n^{(3)}$. Mai general, dacă se cunosc $\psi_n^{(0)}, \psi_n^{(1)}, \ldots, \psi_n^{(s)}$, atunci se pot obţine corecţiile de energie pînă la $E_n^{(2s+1)}$ inclusiv (vezi Problema 8.3).

Să revenim, acum, la ecuaţia [8.10]. Metoda Rayleigh-Schrödinger încearcă să obţină soluţia a acestei ecuaţii în felul următor. Mai întâi, se rezolvă ecuaţia "neperturbată" [8.2] pentru toate valorile proprii şi funcţiile proprii (inclusiv cele aparţinând părţii de continuu a spectrului, dacă există). Apoi, funcţia necunoscută $\psi_n^{(1)}$ este dezvoltată după setul de bază al funcţiilor proprii neperturbate, şi anume

$$\psi_n^{(1)} = \sum_k a_{nk}^{(1)} \psi_k^{(0)} \qquad [8.19]$$

unde suma după k înseamnă sumare pe partea discretă a setului şi integrare pe partea sa de continuu. Înlocuind dezvoltarea [8.19] în [8.10], obţinem

$$(H_0 - E_n^{(0)})\sum_k a_{nk}^{(1)}\psi_k^{(0)} + (H' - E_n^{(1)})\,\psi_n^{(0)} = 0. \qquad [8.20]$$

Înmulţind cu $\psi_l^{(0)*}$, integrând după toate coordonatele şi utilizând ecuaţiile [8.2] şi [8.3], găsim că

$$a_{nl}^{(1)}\left(E_l^{(0)} - E_n^{(0)}\right) + H'_{ln} - E_n^{(0)}\delta_{ln} = 0 \qquad [8.21]$$

unde am scris $H'_{ln} \equiv \left\langle \psi_l^{(0)} \middle| H' \middle| \psi_n^{(0)} \right\rangle$.

Pentru $l = n$, ecuaţia [8.21] se reduce la $E_n^{(1)} = H'_{nn}$, care este rezultatul [8.15]. Pe de altă parte, pentru $l \neq n$, avem

$$a_{nl}^{(1)} = \frac{H'_{ln}}{E_n^{(0)} - E_l^{(0)}}, \qquad l \neq n. \qquad [8.22]$$

Din acest rezultat, precum şi din ecuaţia [8.19], observăm că o condiţie suficientă de aplicabilitate a metodei perturbaţiei Rayleigh-Schrödinger este aceea ca

$$\left|\frac{H'_{ln}}{E_n^{(0)} - E_l^{(0)}}\right| << 1, \qquad l \neq n. \qquad [8.23]$$

Coeficientul $a_{nn}^{(1)} = \left\langle \psi_n^{(0)} \middle| \psi_n^{(1)} \right\rangle$, care este "componenta" lui $\psi_n^{(1)}$ după $\psi_n^{(0)}$, nu poate fi obţinut din ecuaţia [8.21]. Ne vom întoarce în curând la determinarea lui $a_{nn}^{(1)}$.

Metoda Rayleigh-Schrödinger poate fi aplicată, de asemenea, pentru a rezolva ecuaţiile de ordin mai mare, cum este [8.11]. În acest caz, dezvoltând $\psi_n^{(2)}$ sub forma

$$\psi_n^{(2)} = \sum_k a_{nk}^{(2)}\psi_k^{(0)} \qquad [8.24]$$

înlocuind în [8.11] şi utilizînd [8.19], avem

$$(H_0 - E_n^{(0)})\sum_k a_{nk}^{(2)}\psi_k^{(0)} + (H' - E_n^{(1)})\sum_k a_{nk}^{(1)}\psi_k^{(0)} - E_n^{(2)}\psi_n^{(0)} = 0. \qquad [8.25]$$

Înmulţind cu $\psi_l^{(0)*}$, integrând după toate coordonatele şi utilizând [8.2] şi [8.3], găsim că

$$a_{nl}^{(2)}(E_l^{(0)} - E_n^{(0)}) + \sum_k H'_{lk}a_{nk}^{(1)} - E_n^{(1)}a_{nl}^{(1)} - E_n^{(2)}\delta_{nl} = 0. \qquad [8.26]$$

Să examinăm mai întâi ce se întâmplă pentru $l = n$. Ecuaţia de mai sus devine

$$E_n^{(2)} = \sum_k H'_{nk}a_{nk}^{(1)} - H'_{nn}a_{nn}^{(1)} = \sum_{k\neq n} H'_{nk}a_{nk}^{(1)} \qquad [8.27]$$

unde am utilizat faptul că $E_n^{(1)} = H'_{nn}$. Cu ajutorul lui [8.22] putem scrie astfel

$$E_n^{(2)} = \sum_{k\neq n}\frac{H'_{nk}H'_{kn}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} = \qquad [8.28a]$$

$$= \sum_{k\neq n}\frac{\left|H'_{nk}\right|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \qquad [8.28b]$$

Corecţia de energie de ordinul doi $E_n^{(2)}$ poate fi obţinută, prin urmare, prin efectuarea unei sumări după toate stările $\psi_k^{(0)}$, cu $k \neq n$, după cum s-a indicat în [8.28]. Stările

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

după care se efectuează sumarea sunt denumite adesea stări "intermediare". Într-adevăr, din [8.28a] observăm că fiecare termen din sumare poate fi privit ca o succesiune de două tranziţii de ordinul întâi, ţinând cont şi de numitorul $E_n^{(0)} - E_k^{(0)}$, în care sistemul părăseşte starea $\psi_n^{(0)}$, se "propagă" în starea intermediară $\psi_k^{(0)}$, iar apoi "revine" în starea $\psi_n^{(0)}$. Din [8.28b], remarcăm faptul că dacă nivelul n pe care-l studiem corespunde *stării fundamentale* a sistemului, atunci $E_n^{(0)} - E_k^{(0)} < 0$, pentru $k \neq n$ deci, în acest caz, corecţia de energie de ordinul doi $E_n^{(2)}$ este totdeauna negativă, oricare ar fi perturbaţia H'.

Rezumând rezultatele pe care le-am obţinut până aici, pentru nivelul energetic perturbat E_n, din [8.15] şi [8.28] se observă că avem

$$E_n = E_n^{(0)} + H'_{nn} + \sum_{k \neq n} \frac{|H'_{kn}|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \qquad [8.29]$$

unde am pus $\lambda = 1$.

Să revenim acum la [8.26]. Folosind [8.22] şi faptul că $E_n^{(1)} = H'_{nn}$, pentru $l \neq n$ avem

$$a_{nl}^{(2)} = \frac{1}{E_n^{(0)} - E_l^{(0)}} \sum_{k \neq n} \frac{H'_{lk} H'_{kn}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} - \frac{H'_{nn} H'_{ln}}{(E_n^{(0)} - E_l^{(0)})^2} - a_{nn}^{(1)} \frac{H'_{ln}}{E_n^{(0)} - E_l^{(0)}} \qquad [8.30]$$

şi să observăm faptul că din [8.26] - şi, deci, din [8.11] - nu se poate obţine nici o informaţie privind coeficientul $a_{nn}^{(2)}$. Similar, să amintim că nici $a_{nn}^{(1)}$ nu poate fi determinat din ecuaţia [8.10]. Mai general, dacă notăm prin

$$a_{nn}^{(j)} = \left\langle \psi_n^{(0)} \middle| \psi_n^{(j)} \right\rangle, \qquad j \geq 1 \qquad [8.31]$$

"componenta" lui $\psi_n^{(j)}$ după $\psi_n^{(0)}$, observăm că, prin înmulţirea ecuaţiei [8.12] cu $\psi_n^{(0)*}$ şi integrând după toate coordonatele, această ecuaţie nu-l determină pe $a_{nn}^{(j)}$.

Deoarece ecuaţiile fundamentale [8.10] - [8.12] ale perturbaţiei lasă nedeterminaţi coeficienţii $a_{nn}^{(j)}$, este clar că alegerea acestor cantităţi nu poate avea nici o consecinţă fizică. Putem, de pildă, să impunem ca $a_{nn}^{(j)}$ să fie aleşi de aşa manieră încât funcţia de undă perturbată ψ_n, calculată pînă la ordinul λ^j, să fie normată la unitate, astfel încât

$$\left\langle \psi_n \middle| \psi_n \right\rangle \cong \left\langle \psi_n^{(0)} + \lambda \psi_n^{(1)} + \ldots + \lambda^j \psi_n^{(j)} \middle| \psi_n^{(0)} + \lambda \psi_n^{(1)} + \ldots + \lambda^j \psi_n^{(j)} \right\rangle = 1 + \mathcal{O}(\lambda^{j+1}) \qquad [8.32]$$

unde $\mathcal{O}(\lambda^{j+1})$ desemnează o corecţie de ordinul λ^{j+1}. În particular, deoarece $\left\langle \psi_n^{(0)} \middle| \psi_n^{(0)} \right\rangle = 1$, pentru primul ordin în λ, din [8.32], găsim

$$\left\langle \psi_n^{(0)} \middle| \psi_n^{(1)} \right\rangle + \left\langle \psi_n^{(1)} \middle| \psi_n^{(0)} \right\rangle = 0 \qquad [8.33a]$$

sau, utilizând [8.31]

$$a_{nn}^{(1)} + a_{nn}^{(1)*} = 0 \qquad [8.33b]$$

astfel încât partea reală a lui $a_{nn}^{(1)}$ trebuie să se anuleze. Similar, pentru ordinul doi în λ, condiţia de normare [8.32] dă

$$\left\langle \psi_n^{(0)} \middle| \psi_n^{(2)} \right\rangle + \left\langle \psi_n^{(2)} \middle| \psi_n^{(0)} \right\rangle + \left\langle \psi_n^{(1)} \middle| \psi_n^{(1)} \right\rangle = 0. \qquad [8.34a]$$

Utilizând [8.31], [8.19] şi [8.3], această ecuaţie devine

$$a_{nn}^{(2)} + a_{nn}^{(2)*} + \sum_k \left|a_{nk}^{(1)}\right|^2 = 0 \qquad [8.34b]$$

care este o ecuaţie pentru partea reală a lui $a_{nn}^{(2)}$. Acest procedeu poate fi continuat şi pentru ordine mai mari ale lui λ. Cu toate acestea, observăm că părţile imaginare ale coeficienţilor $a_{nn}^{(j)}$ nu pot fi determinate din condiţia de normare [8.32]. Acest arbitrariu rămas corespunde faptului că fără modificarea normării, putem înmulţi funcţia de undă perturbată ψ_n cu un factor de fază arbitrar $\exp(i\alpha)$, unde α este o mărime reală care poate depinde de λ. Prin urmare, putem cere, fără a pierde din generalitate, ca părţile imaginare ale coeficienţilor $a_{nn}^{(j)}$ să se anuleze, caz în care avem, pînă la ordinul doi în λ,

$$a_{nn}^{(1)} = 0, \qquad a_{nn}^{(2)} = -\frac{1}{2}\sum_{k\neq n}\left|a_{nk}^{(1)}\right|^2. \qquad [8.35]$$

Ca rezultat al acestei discuţii, funcţia de undă perturbată normată este dată de

$$\psi_n = \psi_n^{(0)} + \psi_n^{(1)} + \psi_n^{(2)} \qquad [8.36a]$$

unde

$$\psi_n^{(1)} = \sum_{l\neq n} \frac{H'_{ln}}{E_n^{(0)} - E_l^{(0)}} \psi_l^{(0)}. \qquad [8.36b]$$

$$\psi_n^{(2)} = \sum_{l\neq n}\left[\sum_{k\neq n} \frac{H'_{lk}H'_{kn}}{(E_n^{(0)} - E_l^{(0)})(E_n^{(0)} - E_k^{(0)})} - \frac{H'_{nn}H'_{ln}}{(E_n^{(0)} - E_l^{(0)})^2}\right]\psi_l^{(0)} - \qquad [8.36c]$$

$$-\frac{1}{2}\sum_{k\neq 0}\frac{\left|H'_{kn}\right|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}\psi_n^{(0)}$$

şi am pus $\lambda = 1$.

Am discutat mai sus o alegere posibilă a coeficienţilor $a_{nn}^{(j)}$, ceea ce asigură faptul ca funcţia de undă perturbată ψ_n să fie normată pentru ordin dat al lui λ. O altă cale de alegere a coeficienţilor $a_{nn}^{(j)}$, fiind adesea utilizată în calculele de perturbaţie, este aceea de a impune ca

$$a_{nn}^{(j)} = 0, \qquad j \geq 1. \qquad [8.37]$$

În acest caz, este evident că prima corecţie $\psi_n^{(1)}$ este identică cu cea găsită mai sus, ecuaţia [8.36b], astfel încât funcţia de undă perturbată ψ_n este în continuare normată la unu pentru ordinul întâi în λ. Cu toate acestea, din [8.35] observăm că această afirmaţie nu mai este adevărată dincolo de ordinul întâi. Totuşi, dacă se doreşte, putem obţine totdeauna o funcţie proprie perturbată normată la sfîrşitul calculului (efectuat pentru un ordin dat în λ) prin înmulţirea lui ψ_n printr-o constantă $N(\lambda)$, astfel încât $\left\langle N(\lambda)\psi_n \middle| N(\lambda)\psi_n \right\rangle = 1$.

În final, observăm că dacă în [8.17] se înlocuieşte expresia [8.36b] pentru $\psi_n^{(1)}$, se regăseşte corecţia energetică de ordinul doi $E_n^{(2)}$ dată de [8.28]. Corecţia de ordinul trei $E_n^{(3)}$ poate fi obţinută într-o manieră similară, utilizând [8.18] şi [8.36b]. Amintind că $\left\langle \psi_n^{(0)} \middle| \psi_n^{(1)} \right\rangle = a_{nn}^{(1)} = 0$, găsim că (Problema 8.5]

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$E_n^{(3)} = \sum_{k\neq n}\sum_{m\neq n} \frac{H'_{nk}H'_{km}H'_{mn}}{(E_n^{(0)} - E_k^{(0)})(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})} - H'_{nn}\sum_{m\neq n}\frac{|H'_{kn}|^2}{(E_n^{(0)} - E_k^{(0)})^2}. \qquad [8.38]$$

Oscilatorul armonic perturbat

Ca un prim exemplu de aplicaţie a teoriei perturbaţionale Rayleigh-Schrödinger la nivelele de energie neperturbate, vom considera o problemă care poate fi rezolvată exact, astfel încât să putem verifica rezultatele noastre perturbaţionale în raport cu expresiile exacte. Hamiltonianul neperturbat este acela al unui oscilator armonic

$$H_0 = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}kx^2, \qquad k > 0 \qquad [8.39]$$

iar perturbaţia, proporţională cu x^2, se scrie ca

$$H' = \frac{1}{2}k'x^2, \qquad k' > 0 \qquad [8.40]$$

unde am pus $\lambda = 1$ (de fapt, parametrul λ poate fi considerat ca înglobat în cantitatea k'). Nivelele de energie neperturbate sunt

$$E_n^{(0)} = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right), \qquad n = 0, 1, 2, \ldots \qquad [8.41]$$

cu $\omega = (k/m)^{1/2}$. Funcţiile proprii neperturbate sunt funcţiile de undă ale oscilatorului armonic liniar $\psi_n(x)$, date de [4.160].

Deoarece hamiltonianul complet

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}kx^2 + \frac{1}{2}k'x^2 \qquad [8.42]$$

este acela al unui oscilator armonic liniar cu o constantă de forţă $K = k + k'$, funcţiile proprii şi valorile proprii perturbate se pot obţine exact prin înlocuirea k cu $k + k'$ în funcţiile proprii şi valorile proprii neperturbate. În particular, nivelele de energie perturbate sunt date de

$$E_n = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right)\left(1 + \frac{k'}{k}\right)^{1/2}, \qquad n = 0, 1, 2, \ldots \qquad [8.43]$$

Să calculăm, acum, energiile perturbate în ordinul doi al teorei perturbaţiei. Conform [8.15], corecţia de ordinul întâi la energia stării n este

$$E_n^{(1)} = H'_{nn} = \frac{1}{2}k'(x^2)_{nn} \qquad [8.44]$$

iar din [8.28] obţinem corecţia de ordinul doi sub forma

$$E_n^{(2)} = \frac{1}{4}(k')^2\sum_{k\neq n}\frac{|(x^2)_{kn}|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \qquad [8.45]$$

unde

$$(x^2)_{kn} = \left\langle \psi_k^{(0)} \middle| x^2 \middle| \psi_n^{(0)} \right\rangle \qquad [8.46]$$

denotă elementul de matrice al lui x^2 între o pereche de funcţii de undă neperturbate $\psi_k^{(0)}(x)$ şi $\psi_n^{(0)}(x)$, ale oscilatorului armonic liniar.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Elementul de matrice [8.46] poate fi evaluat într-o varietate de moduri (vezi Problema 5.13). Rezultatul este

$$\begin{aligned}(x^2)_{kn} &= \frac{1}{2\alpha^2}\left[(n+1)(n+2)\right]^{1/2}, \qquad k = n+2\\ &= \frac{1}{2\alpha^2}[2n+1], \qquad k = n\\ &= \frac{1}{2\alpha^2}\left[n(n-1)\right]^{1/2}, \qquad k = n-2\\ &= 0, \qquad \text{celelalte cazuri}\end{aligned} \tag{8.47}$$

unde $\alpha = (mk/\hbar^2)^{1/4} = (m\omega/\hbar)^{1/2}$. Astfel,

$$E_n^{(1)} = \frac{1}{2}k'\frac{1}{2\alpha^2}(2n+1) = \hbar\omega\left(n+\frac{1}{2}\right)\left(\frac{1}{2}\frac{k'}{k}\right) \tag{8.48}$$

şi

$$E_n^{(2)} = \frac{1}{4}k'^2\left\{\frac{[(x^2)_{n-2,n}]^2}{2\hbar\omega} + \frac{[(x^2)_{n+2,n}]^2}{-2\hbar\omega}\right\} = \hbar\omega\left(n+\frac{1}{2}\right)\left(-\frac{1}{8}\frac{k'^2}{k^2}\right) \tag{8.49}$$

sunt în acord cu dezvoltarea rezultatului exact [8.43] până în ordinul doi în k'/k. Observaţi că această dezvoltare converge numai dacă $k'/k < 1$. Deoarece raportul este independent de n, condiţia de convergenţă nu depinde de mărimea deplasării energiei, care poate fi destul de mare pentru n mare. Această caracteristică este specifică pentru exemplul considerat.

Ca un al doilea exemplu, să considerăm cazul unui oscilator anarmonic al cărui hamiltonian este

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}kx^2 + ax^3 + bx^4. \tag{8.50}$$

Aşa cum am văzut din [4.120], termenii anarmonici ax^3 şi bx^4 rezultă din corecţia faţă de aproximarea unei gropi de potenţial continuu $W(x)$ prin potenţialul oscilatorului armonic $kx^2/2$. În particular, asemenea corecţii anarmonice apar în studiul spectrelor de vibraţie ale moleculelor. Aici vom presupune că $b > 0$, întrucât, în caz contrar, energia potenţială ar tinde către $-\infty$, pentru $x \to \pm\infty$, cu consecinţa că şi spectrul energetic ar fi continuu şi nemărginit atât către energiile pozitive, cât şi către cele negative.

Hamiltonianul neperturbat H_0 rămâne cel al oscilatorului armonic liniar (vezi [8.39]) şi, cu $\lambda = 1$, avem

$$H' = ax^3 + bx^4. \tag{8.51}$$

prin urmare, corecţia de ordinul întâi la energia stării n este

$$E_n^{(1)} = a(x^3)_{nn} + b(x^4)_{nn} = \int_{-\infty}^{+\infty}(ax^3 + bx^4)\left|\psi_n^{(0)}(x)\right|^2 \mathrm{d}x. \tag{8.52}$$

În secţiunea 4.7 am arătat că funcţiile de undă ale oscilatorului armonic liniar [4.160] au o paritate *definită* (pară când n este par, impară când n este impar), astfel încât $|\psi_n^{(0)}(x)|^2$ este totdeauna o funcţie *pară* de x. Pe de altă parte, x^3 este o funcţie impară de x. Ca rezultat, elementul de matrice diagonal $(x^3)_{nn}$ se anulează, iar termenul de potenţial ax^3 nu contribuie la $E_n^{(1)}$. Elementul de matrice $(x^4)_{nn}$ este dat (Problema 5.13) de

$$(x^4)_{nn} = \frac{3}{4\alpha^4}(2n^2 + 2n + 1) \tag{8.53}$$

astfel încât deplasarea energetică de ordinul întâi este

$$E_n^{(1)} = b(x^4)_{nn} = \frac{3}{4} b\left(\frac{\hbar}{m\omega}\right)^2 (2n^2 + 2n + 1). \qquad [8.54]$$

Să observăm că pentru o valoare dată a lui b, mărimea $|E_n^{(1)}|$ creşte rapid cu n. Acest lucru nu surprinde, deoarece stările excitate de ordin superior ale oscilatorului armonic liniar se extind către valori ale lui x din ce în ce mai mari (v. Fig.4.17), astfel încât perturbaţia bx^4 poate avea un efect de importanţă crescândă. Întrucât valabilitatea metodei perturbaţiei impune ca mărimea termenului de corecţie să fie mic în comparaţie cu intervalul dintre nivelele neperturbate (în cazul de faţă, dat de $\hbar\omega$), din [8.54] observăm că cu cât valoarea lui n este mai mare, cu atât sunt mai mici valorile parametrului b pentru care se pot obţine rezultate sigure din rezultatul perturbaţional [8.54].

Corecţia de ordinul doi asupra energiei stării n este

$$E_n^{(2)} = \sum_{k \neq n} \frac{\left|a(x^3)_{kn} + b(x^4)_{kn}\right|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}. \qquad [8.55]$$

Folosind rezultatele Problemei 5.13 pentru elementele de matrice nediagonale necesare ale lui x^3 şi x^4, găsim (Problema 8.8) că

$$E_n^{(2)} = -\frac{15}{4}\frac{a^2}{\hbar\omega}\left(\frac{\hbar}{m\omega}\right)^3\left(n^2 + n + \frac{11}{30}\right) - \frac{1}{8}\frac{b^2}{\hbar\omega}\left(\frac{\hbar}{m\omega}\right)^4 (34n^3 + 51n^2 + 59n + 21) \qquad [8.56]$$

şi observăm că $|E_n^{(2)}|$ creşte rapid cu n. Astfel, cu cât n creşte, din [8.56] se vor obţine rezultate bune pentru valori din ce în ce mai mici ale lui a^2 şi b^2.

În sfârşit, corecţiile de ordinul doi [8.45] şi [8.55] s-au putut calcula relativ uşor, deoarece (a) spectrul hamiltonianului neperturbat (oscilatorul armonic liniar) este în întregime discret, şi (b) doar un număr mic de elemente de matrice a perturbaţiei sunt nenule. Dacă aceste condiţii nu sunt satisfăcute, atunci calculul corecţiilor de ordinul doi (şi mai mare) ale energiei poate deveni foarte dificil şi, de regulă, trebuie efectuat aproximativ.

Deplasarea gravitaţională a energiei în atomul de hidrogen

Ca ultim exemplu de aplicare a teoriei perturbaţiei pentru nivele de energie nedegenerate, să considerăm un atom de hidrogen normal (proton + electron), al cărui hamiltonian neperturbat este

$$H_0 = \frac{p^2}{2\mu} - \frac{e^2}{(4\pi\varepsilon_0)r} \qquad [8.57]$$

unde $\mu = mM_p / (m + M_p)$ este masa redusă, m fiind masa electronului, iar M_p cea a protonului. În exemplul nostru, protonul şi electronul nu mai interacţionează doar prin intermediul potenţialului electrostatic $-e^2 / (4\pi\varepsilon_0)r$, ci şi printr-o interacţie gravitaţională. Perturbaţia H' datorată forţei gravitaţionale este (cu $\lambda = 1$)

$$H' = -G\frac{mM_p}{r} \qquad [8.58]$$

unde $G = 6{,}672 \times 10^{-11}$ N m^2 kg^{-2} este constanta gravitaţională. Ca prim ordin în teoria perturbaţiei, deplasarea energetică a stării fundamentale (1s) a atomului de hidrogen (care este nedegenerată) datorată acestei perturbaţii este

$$E_{1s}^{(1)} = \left\langle \psi_{1s} \middle| H' \middle| \psi_{1s} \right\rangle = \frac{1}{\pi a_\mu^2} \int \left(- G \frac{m M_p}{r} \right) \exp(-2r / a_\mu)\, d\mathbf{r} =$$

$$= - G \frac{m M_p}{a_\mu} \qquad [8.59]$$

unde $a_\mu = 4\pi\varepsilon_0 \hbar^2 / \mu e^2$. Deoarece energia stării fundamentale neperturbate a hidrogenului atomic este dată de (v.[7.114])

$$E_{1s}^{(0)} = - \frac{e^2}{(4\pi\varepsilon_0)\, 2a_\mu} \qquad [8.60]$$

deplasarea relativă a energiei este

$$\frac{E_{1s}^{(1)}}{E_{1s}^{(0)}} = \frac{8\pi\varepsilon_0 G m M_p}{e^2} \cong 8{,}8 \times 10^{-40} \qquad [8.61]$$

care este, într-adevăr, un număr mic! Nu mai este nevoie să menţionăm faptul că pentru acest caz nu este necesar calculul corecţiilor de ordin superior.

8.2 TEORIA PERTURBAŢIEI INDEPENDENTĂ DE TIMP PENTRU UN NIVEL DEGENERAT

Până acum am presupus că funcţia proprie perturbată ψ_n diferă puţin de o funcţie dată $\psi_n^{(0)}$, soluţie a ecuaţiei "neperturbate" [8.2]. Atunci când nivelul energetic neperturbat $E_n^{(0)}$ este α-degenerat, există *mai multe* funcţii de undă "neperturbate" $\psi_{nr}^{(0)}$ ($r = 1, 2, \ldots, \alpha$) corespunzătoare acestui nivel, iar noi nu ştim *a priori* către care funcţii tind funcţiile proprii, când $\lambda \to 0$. Aceasta implică faptul că tratarea din secţiunea 8.1 - în particular, dezvoltarea [8.8] - trebuie modificată atunci când tratăm cazul degenerat.

Cele α funcţii de undă neperturbate $\psi_{nr}^{(0)}$ corespunzătoare nivelului $E_n^{(0)}$ sunt, evident, ortogonale pe funcţiile de undă neperturbate $\psi_l^{(0)}$ corespunzătoare *celorlalte* nivele energetice $E_l^{(0)} \neq E_n^{(0)}$. Deşi nu e necesar ca ele să fie ortogonale între ele, întotdeauna este posibilă construirea, printr-o combinaţie liniară, a unui nou set de α funcţii de undă neperturbate, reciproc ortogonale şi normate la unitate. Prin urmare, putem presupune, fără a pierde din generalitatea problemei, că acest lucru a fost deja făcut, astfel încât

$$\left\langle \psi_{nr}^{(0)} \middle| \psi_{ns}^{(0)} \right\rangle = \delta_{rs} \qquad (r, s = 1, 2, \ldots, \alpha) \qquad [8.62]$$

Să introducem, acum, funcţiile de ordin zero $\chi_{nr}^{(0)}$, care dau primul termen din dezvoltarea funcţiilor de undă corecte ψ_{nr} în serie de puteri ale lui α. Adică,

$$\psi_{nr} = \chi_{nr}^{(0)} + \lambda \chi_{nr}^{(1)} + \lambda^2 \chi_{nr}^{(2)} + \ldots \qquad [8.63]$$

De asemenea, vom scrie energia perturbată E_{nr} sub forma

$$E_{nr} = E_{nr}^{(0)} + \lambda E_{nr}^{(1)} + \lambda^2 E_{nr}^{(2)} + \ldots \qquad [8.64]$$

BCU IAŞI \ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

cu $E_n^{(0)} \equiv E_{nr}^{(0)}$ $(r = 1, 2, ..., \alpha)$, deoarece nivelul neperturbat $E_n^{(0)}$ este α-degenerat. Înlocuind dezvoltările [8.63] şi [8.64] în ecuaţia [8.4] şi egalând coeficienţii lui λ, găsim că

$$H_0\psi_{nr}^{(1)} + H'\chi_{nr}^{(0)} = E_n^{(0)}\chi_{nr}^{(1)} + E_{nr}^{(1)}\chi_{nr}^{(0)}. \qquad [8.65]$$

Deoarece funcţiile $\chi_{nr}^{(0)}$ sunt combinaţii liniare ale funcţiilor de undă neperturbate $\psi_{nr}^{(0)}$, putem scrie

$$\chi_{nr}^{(0)} = \sum_{s=1}^{\alpha} c_{rs}\psi_{ns}^{(0)}, \qquad (r = 1, 2, \ldots, \alpha) \qquad [8.66]$$

unde coeficienţii c_{rs} trebuie determinaţi. Similar, dezvoltând $\psi_{nr}^{(1)}$ după setul de bază al funcţiilor de undă neperturbate, avem

$$\psi_{nr}^{(1)} = \sum_k \sum_s a_{nr,ks}^{(1)}\psi_{ks}^{(0)} \qquad [8.67]$$

unde indicii r şi s se referă explicit la degenerare.

Înlocuind expresiile [8.66] şi [8.67] în ecuaţia [8.65] şi folosind faptul că $H_0\psi_{ks}^{(0)} = E_k^{(0)}\psi_{ks}^{(0)}$, găsim că

$$\sum_k \sum_s a_{nr,ks}^{(1)}(E_k^{(0)} - E_n^{(0)})\psi_{ks}^{(0)} + \sum_s c_{rs}(H' - E_{nr}^{(1)})\psi_{ns}^{(0)} = 0. \qquad [8.68]$$

Înmulţind cu $\psi_{nu}^{(0)*}$ şi integrând după toate coordonatele, obţinem

$$\sum_k \sum_s a_{nr,ks}^{(1)}(E_k^{(0)} - E_n^{(0)})\left\langle \psi_{nu}^{(0)} \middle| \psi_{ks}^{(0)} \right\rangle + \\ + \sum_s c_{rs}[H'_{nu,ns} - E_{nr}^{(1)}\delta_{us}) = 0, \quad (u = 1,2,\ldots,\alpha) \qquad [8.69]$$

unde am utilizat [8.62] şi am notat

$$H'_{nu,ns} \equiv \left\langle \psi_{nu}^{(0)} \middle| H' \middle| \psi_{ns}^{(0)} \right\rangle. \qquad [8.70]$$

Întrucât $\left\langle \psi_{nu}^{(0)} \middle| \psi_{ks}^{(0)} \right\rangle = 0$, când $k \neq n$ şi $E_k^{(0)} = E_n^{(0)}$ dacă $k = n$, observăm că [8.69] se reduce la

$$\sum_{s=0}^{\alpha} c_{rs}[H'_{nu,ns} - E_{nr}^{(1)}\delta_{us}] = 0, \qquad (u = 1, 2, \ldots, \alpha). \qquad [8.71]$$

Acesta este un sistem de ecuaţii omogen şi liniar pentru cele α mărimi necunoscute c_{r1}, c_{r2}, ..., c_{rm}. O soluţie netrivială se obţine numai atunci când determinantul se anulează

$$\det\left|H'_{nu,ns} - E_{nr}^{(1)}\delta_{us}\right| = 0, \qquad (s, u = 1, 2, \ldots, \alpha). \qquad [8.72]$$

Această ecuaţie, care este de gradul α în $E_{nr}^{(1)}$, se numeşte, adesea, ecuaţie *seculară*, prin analogie cu ecuaţiile similare care apar în mecanica clasică. Ea are α rădăcini reale $E_{n1}^{(1)}, E_{n2}^{(1)}, \ldots, E_{n\alpha}^{(1)}$. Dacă toate aceste rădăcini sunt *distincte*, atunci degenerarea este complet ridicată în ordinul întâi al perturbaţiei. Pe de altă parte, dacă o parte dintre rădăcinile ecuaţiei [8.72] sunt identice, degenerarea este doar *parţial ridicată*. Atunci, degenerarea rămasă poate fi ridicată fie în calculul perturbaţiei de ordin superior, fie

poate rămâne în toate ordinele. Ultimul caz apare atunci când operatorii H_0 şi H' au proprietăţi de simetrie comune.

Pentru o valoare dată a lui r, coeficienţii c_{rs} ($s = 1,2,...,\alpha$), care determină funcţia de undă neperturbată "corectă" de ordin zero $\chi_{nr}^{(0)}$ prin [8.66], pot fi obţinuţi prin înlocuirea valorilor $E_{nr}^{(1)}$ în sistemul [8.71] şi apoi rezolvarea acestuia pentru coeficienţii $c_{r1}, c_{r2}, ..., c_{r\alpha}$, în funcţie de unul dintre ei. Ultimul coeficient se obţine (până la o fază), impunând condiţia ca funcţia $\chi_{nr}^{(0)}$ să fie normată la unitate. Evident, acest procedeu nu conduce la un rezultat unic, atunci când două sau mai multe rădăcini $E_{nr}^{(1)}$ ale ecuaţiei seculare [8.72] coincid, deoarece, în acest caz, degenerarea nu este complet ridicată.

Din discuţia anterioară, este evident că determinarea funcţiilor de undă corecte de ordinul zero, $\chi_{nr}^{(0)}$ ($r = 1, 2,...,\alpha$) se reduce la a găsi combinaţiile liniare ortonormate proprii ale stărilor degenerate originale de ordin zero, astfel încât matricea

$$\tilde{H}'_{nr,ns} = \left\langle \chi_{nr}^{(0)} \middle| H' \middle| \chi_{ns}^{(0)} \right\rangle, \qquad (r, s = 1,2,\ldots,\alpha). \qquad [8.73]$$

să fie diagonală în raport cu indicii r şi s. Elementele diagonale ale acestei matrici sunt egale cu corecţiile de energie de ordinul întâi corespunzătoare

$$E_{nr}^{(1)} = \tilde{H}'_{nr,nr}, \qquad (r = 1,2,\ldots,\alpha). \qquad [8.74]$$

Odată ce funcţiile de undă corecte de ordinul zero $\chi_{nr}^{(0)}$ au fost determinate, corecţia de ordinul întâi $\psi_{nr}^{(1)}$ a funcţiei de undă, precum şi corecţia de energie de ordinul doi pot fi obţinute într-o manieră similară celei urmate în secţiunea 8.1 pentru cazul nedegenerat.

De asemenea, este interesant să observăm că dacă toate elementele de matrice *nediagonale* $H'_{nr,ns} = \left\langle \psi_{nr}^{(0)} \middle| H' \middle| \psi_{ns}^{(0)} \right\rangle$, $r \neq s$, se anulează (adică, dacă stările degenerate $\psi_{nr}^{(0)}$, ($r = 1, 2,..., \alpha$) aparţinând nivelului $E_n^{(0)}$ nu sunt corelate cu ordinul întâi), atunci ecuaţia seculară [8.72] ia forma diagonală simplă

$$\begin{vmatrix} H'_{n1,n1} - E_{nr}^{(1)} & 0 & 0 & \ldots & 0 \\ 0 & H'_{n2,n2} - E_{nr}^{(1)} & 0 & \ldots & 0 \\ 0 & 0 & & & \vdots \\ \vdots & \vdots & & & 0 \\ 0 & 0 & \ldots & 0 & H'_{n\alpha,n\alpha} - E_{nr}^{(1)} \end{vmatrix} = 0. \qquad [8.75]$$

În acest caz, din [8.66] şi [8.71] observăm că funcţiile de undă neperturbate $\psi_{nr}^{(0)}$ sunt chiar funcţiile de undă corecte de ordin zero pentru perturbaţia H'. Mai mult, rădăcinile $E_{nr}^{(1)}$ ale ecuaţiei [8.75] sunt date imediat de formula

$$E_{nr}^{(1)} = H'_{nr,nr}, \qquad (r = 1, 2, \ldots, \alpha) \qquad [8.76]$$

şi, comparând cu [8.15], observăm că degenerarea nu joacă nici un rol în analiza noastră. Această situaţie apare atunci când stările neperturbate pot fi unic specificate cu ajutorul unui set de operatori care comută în totalitatea lor cu perturbaţia H'.

BCU IAŞI CENTRALA UNIVERSITARĂ LIBRARY

Nivel de energie dublu degenerat

Ca ilustrare simplă a discuţiei noastre generale, să considerăm cazul unui nivel energetic neperturbat $E_n^{(0)}$, dublu degenerat. Lăsând la o parte indicele n, pentru simplificarea notaţiei, vom nota prin $\psi_1^{(0)}$ şi $\psi_2^{(0)}$ două funcţii de undă liniar independente, de ordinul zero, ortonormate, corespunzătoare acestui nivel. Sistemul de ecuaţii liniare omogene [8.71] se reduce la un set de două ecuaţii, pe care le scriem sub formă matriceală ca

$$\begin{pmatrix} H'_{11} - E_r^{(1)} & H'_{12} \\ H'_{21} & H'_{22} - E_r^{(1)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{r1} \\ c_{r2} \end{pmatrix} = 0 \qquad [8.77]$$

cu $H'_{ij} = \langle \psi_i^{(0)} | H' | \psi_j^{(0)} \rangle$ şi $i, j = 1, 2$. Ecuaţia seculară [8.72] devine

$$\begin{vmatrix} H'_{11} - E_r^{(1)} & H'_{12} \\ H'_{21} & H'_{22} - E_r^{(1)} \end{vmatrix} = 0 \qquad [8.78]$$

şi oferă cele două corecţii de energie de ordinul întâi

$$E_1^{(1)} = \frac{1}{2}(H'_{11} + H'_{22}) + \frac{1}{2}\left[(H'_{11} - H'_{22})^2 + 4\left|H'_{12}\right|^2\right]^{1/2} \qquad [8.79a]$$

şi

$$E_2^{(1)} = \frac{1}{2}(H'_{11} + H'_{22}) - \frac{1}{2}\left[(H'_{11} - H'_{22})^2 + 4\left|H'_{12}\right|^2\right]^{1/2} \qquad [8.79b]$$

unde am utilizat faptul că $H'_{21} = H'^{*}_{12}$.

Date fiind valorile de mai sus pentru $E_r^{(1)}$ ($r = 1, 2$), putem reveni acum la sistemul de două ecuaţii omogene [8.77], care dă

$$\frac{c_{r1}}{c_{r2}} = -\frac{H'_{12}}{H'_{11} - E_r^{(1)}} = -\frac{H'_{22} - E_r^{(1)}}{H'_{21}}, \qquad r = 1, 2. \qquad [8.80]$$

Prin urmare, pentru $r = 1$, funcţia de undă corectă normată de ordinul zero este dată de

$$\chi_1^{(0)} = c_{11}\psi_1^{(0)} + c_{12}\psi_2^{(0)} \qquad [8.81a]$$

iar cea corespunzătoare lui $r = 2$ este dată de

$$\chi_2^{(0)} = c_{21}\psi_1^{(0)} + c_{22}\psi_2^{(0)} \qquad [8.81b]$$

unde coeficienţii c_{rs} ($r, s = 1, 2$) se obţin din [8.80], iar condiţia de normare este

$$\left|c_{r1}\right|^2 + \left|c_{r2}\right|^2 = 1, \qquad r = 1, 2. \qquad [8.82]$$

Alegând faza lui c_{r1} astfel încât coeficientul să fie real şi pozitiv, după câteva calcule algebrice, se obţine (Problema 8.9)

$$c_{r1} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[1 - (-1)^r \frac{H'_{11} - H'_{22}}{[(H'_{11} - H'_{22})^2 + 4\left|H'_{12}\right|^2]^{1/2}}\right] \qquad [8.83a]$$

$$c_{r2} = (-1)^{r+1}\frac{\left|H'_{12}\right|}{H'_{12}}\frac{1}{\sqrt{2}}\left[1 + (-1)^r \frac{H'_{11} - H'_{22}}{[(H'_{11} - H'_{22})^2 + 4\left|H'_{12}\right|^2]^{1/2}}\right]. \qquad [8.83b]$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Un caz special, interesant, este cel pentru care

$$H'_{11} = H'_{22} = 0$$

$$H'_{12} = H'^{*}_{21} \neq 0. \qquad [8.84]$$

Atunci, din [8.79], obţinem rezultatul simplu

$$E_1^{(1)} = +\left|H'_{12}\right|, \qquad E_2^{(1)} = -\left|H'_{12}\right| \qquad [8.85]$$

iar din [8.80] şi [8.85] observăm că

$$\frac{c_{11}}{c_{12}} = -\frac{c_{21}}{c_{22}} = \frac{H'_{12}}{\left|H'_{12}\right|}. \qquad [8.86]$$

Să observăm că stările degenerate originale $\psi_1^{(0)}$ şi $\psi_2^{(0)}$ sunt complet amestecate, deoarece $|c_{r1}| = |c_{r2}|$.

Un alt caz particular apare atunci când elementele de matrice nediagonale se anulează

$$H'_{12} = H'^{*}_{21} = 0 \qquad [8.87]$$

astfel încât cele două stări degenerate $\psi_1^{(0)}$ şi $\psi_2^{(0)}$ nu sunt corelate în ordinul întâi. Atunci, avem,

$$E_1^{(1)} = H'_{11}, \qquad E_2^{(1)} = H'_{22} \qquad [8.88]$$

care este, evident, un caz special al lui [8.76].

Structura fină a atomilor hidrogenoizi

Ca un al doilea exemplu al teoriei perturbaţiei în cazul degenerat, vom calcula corecţiile nivelelor de energie Schrödinger (Bohr) ale atomilor unielectronici datorate *efectelor relativiste*. Presupunem că nucleul este "infinit greu", astfel încât masa redusă μ coincide cu m, masa electronului. Hamiltonianul neperturbat este

$$H_0 = \frac{p^2}{2m} + V(r) \qquad [8.89]$$

unde $V(r)$ este potenţialul coulombian

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{(4\pi\varepsilon_0)r}. \qquad [8.90]$$

Perturbaţia H' este dată de [1]

$$H' = H'_1 + H'_2 + H'_3 \qquad [8.91]$$

unde

$$H'_1 = -\frac{p^4}{8m^3c^2} \qquad [8.92]$$

$$H'_2 = \frac{1}{2m^2c^2}\frac{1}{r}\frac{dV}{dr}\mathbf{L}\cdot\mathbf{S} \qquad [8.93]$$

$$H'_3 = \frac{\pi\hbar^2}{2m^2c^2}\left(\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0}\right)\delta(\mathbf{r}). \qquad [8.94]$$

[1] Hamiltonianul H' poate fi obţinut pornind de la ecuaţia de undă relativistă a lui Dirac pentru electron şi păstrând termenii până la ordinul v^2/c^2 (unde v este viteza electronului, iar c viteza luminii) în hamiltonianul Dirac. Vezi, de exemplu, Bransden şi Joachain (1983), Anexa 7.

BCU IASI | CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Se observă imediat că primul termen, H'_1, este *corecţia relativistă la energia cinetică* (Problema 8.10). Al doilea termen, H'_2, implică produsul scalar **L**·**S** dintre momentul cinetic orbital **L** şi operatorul de spin **S** al electronului şi se numeşte termen *spin-orbită*. Originea sa fizică constă în interacţia dintre momentul dipolar magnetic intrinsec al electronului, datorat spinului său, şi câmpul magnetic intern al atomului, legat de momentul cinetic orbital al electronului. Al treilea termen, H'_3, reprezintă o corecţie relativistăl a energia potenţiala, numită *termenul Darwin*, care este proporţional cu funcţia delta $\delta(\mathbf{r})$ şi, deci, acţionează doar în origine.

Înainte de a începe evaluarea deplasării energetice datorate acestor trei termeni, utilizând teoria perturbaţiei, să remarcăm faptul că teoria lui Schrödinger pentru atomii unielectronici, discutată în Cap.7, nu include spinul electronului. Pentru a calcula corecţiile implicate de operatorul de spin, cum sunt cele provenite din H'_2 , vom începe cu ecuaţia "neperturbată"

$$H_0\psi^{(0)}_{nlm_lm_s} = E^{(0)}_n\psi^{(0)}_{nlm_lm_s} \qquad [8.95]$$

unde $E^{(0)}_n$ sunt valorile proprii ale energiei [7.114], cu $\mu = m$. Funcţiile de undă de ordin zero $\psi^{(0)}_{nlm_lm_s}$ sunt cele două componente Pauli spin-orbită hidrogenoide

$$\psi^{(0)}_{nlm_lm_s} = \psi^{(0)}_{nlm_l}(\mathbf{r})\,\chi_{\frac{1}{2},m_s} \qquad [8.96]$$

unde funcţiile $\psi^{(0)}_{nlm_l}(\mathbf{r})$ sunt funcţiile proprii hidrogenoide Schrödinger, astfel încât

$$H_0\psi^{(0)}_{nlm_l}(\mathbf{r}) = E^{(0)}_n\psi^{(0)}_{nlm_l}(\mathbf{r}), \qquad [8.97]$$

iar $\chi_{\frac{1}{2},m_s}$ sunt cele două componente ale funcţiilor proprii de spin 1/2, cu $m_s = \pm 1/2$. Remarcăm faptul că orbitalii de spin $\psi^{(0)}_{nlm_lm_s}$ sunt funcţii proprii comune ale operatorilor H_0 , $\mathbf{L}^2$, L_z, $\mathbf{S}^2$, şi S_z cu valorile proprii $E^{(0)}_n$, $l(l+1)\hbar^2$, $m_l\hbar$, $(3/4)\hbar^2$ şi, respectiv, $m_s\hbar$. Fiecărui nivel energetic $E^{(0)}_n$ îi corespund $2n^2$ orbitali de spin $\psi^{(0)}_{nlm_lm_s}$, factorul 2 fiind datorat celor două valori posibile ale numărului cuantic $m_s = \pm 1/2$.

Vom calcula, în cele ce urmează, corecţiile de energie de ordinul întâi ale nivelelor energetice $E^{(0)}_n$, datorate celor trei termeni [8.92] - [8.94], utilizând orbitalii de spin Pauli $\psi^{(0)}_{nlm_lm_s}$ drept funcţiile noastre de undă de ordinul zero.

Deplasarea energetică datorată termenului H'_1 (corecţia relativistă a energiei cinetice)

Întrucât nivelul energetic neperturbat $E^{(0)}_n$ este $2n^2$-degenerat, va trebui să folosim teoria perturbaţiei din cazul degenerat. Totuşi, să notăm mai întâi faptul că H'_1 nu acţionează asupra variabilei de spin. În plus, acesta comută cu componentele momentului orbital, astfel încât stările degenerate aparţinând nivelului $E^{(0)}_n$ nu sunt legate de H'_1 în ordinul întâi. Astfel, conform lui [8.76], corecţia energetică de ordinul întâi ΔE_1 datorată lui H'_1 este dată de

$$\Delta E_1 = \left\langle \psi^{(0)}_{nlm_l m_s} \left| -\frac{p^4}{8m^3c^2} \right| \psi^{(0)}_{nlm_l m_s} \right\rangle =$$

$$= \left\langle \psi^{(0)}_{nlm_l} \left| -\frac{p^4}{8m^3c^2} \right| \psi^{(0)}_{nlm_l} \right\rangle = \qquad [8.98]$$

$$= -\frac{1}{2mc^2} \left\langle \psi^{(0)}_{nlm_l} \left| T^2 \right| \psi^{(0)}_{nlm_l} \right\rangle$$

unde $T = p^2/2m$ este operatorul energie cinetică. Din [8.89] şi [8.90], avem

$$T = H_0 - V(r) = H_0 + \frac{Ze^2}{(4\pi\varepsilon_0) r} \qquad [8.99]$$

astfel încât

$$\Delta E_1 = -\frac{1}{2mc^2} \left\langle \psi^{(0)}_{nlm_l} \left| \left(H_0 + \frac{Ze^2}{(4\pi\varepsilon_0) r} \right) \left(H_0 + \frac{Ze^2}{(4\pi\varepsilon_0) r} \right) \right| \psi^{(0)}_{nlm_l} \right\rangle =$$

$$= -\frac{1}{2mc^2} \left[\left(E_n^{(0)} \right)^2 + 2E_n^{(0)} \left(\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0} \right) \left\langle \frac{1}{r} \right\rangle_{nlm_l} + \left(\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0} \right)^2 \left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle_{nlm_l} \right] \qquad [8.100]$$

unde am utilizat [8.97]. Acum, $E_n^{(0)}$ este dat de [7.114], cu $\mu = m$, iar valorile medii cerute pentru r^{-1} şi r^{-2} se pot obţine din rezultatele Problemei 7.16 în care μ se pune egal cu m (astfel încât $a_\mu = a_0$, prima rază Bohr). Astfel

$$\Delta E_1 = -\frac{1}{2mc^2} \left\{ \left[\frac{mc^2 (Z\alpha)^2}{2n^2} \right]^2 - 2 \left(\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0} \right) \frac{mc^2 (Z\alpha)^2}{2n^2} \frac{Z}{a_0 n^2} + \right.$$

$$\left. + \left(\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0} \right)^2 \frac{Z^2}{a_0^2 n^3 (l+1/2)} \right\} = \qquad [8.101]$$

$$= \frac{1}{2} mc^2 \frac{(Z\alpha)^2}{n^2} \frac{(Z\alpha)^2}{n^2} \left[\frac{3}{4} - \frac{n}{l+1/2} \right] =$$

$$= -E_n^{(0)} \frac{(Z\alpha)^2}{n^2} \left[\frac{3}{4} - \frac{n}{l+1/2} \right]$$

unde $\alpha = e^2 / (4\pi\varepsilon_0 \hbar c) \approx 1/137$ este constanta structurii fine.

Deplasarea energetică dată de termenul H'_2 (termenul spin-orbită)

Pentru început, să rescriem acest termen sub forma

$$H'_2 = \xi(r)\, \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \qquad [8.102]$$

unde mărimea $\xi(r)$ este dată, din [8.90] şi [8.93], de

$$\xi(r) = \frac{1}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} = \frac{1}{2m^2c^2} \left(\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0} \right) \frac{1}{r^3}. \qquad [8.103]$$

Întrucât operatorul L^2 nu acţionează asupra variabilei de spin, dar comută cu componentele lui L, precum şi cu orice funcţie de variabilă radială r, din [8.102] observăm că L^2 comută cu H_2. Astfel, perturbaţia H_2 nu leagă stările cu valori diferite ale numărului cuantic orbital l. Cum pentru o valoare fixată a lui n şi l există $2(2l+1)$ stări

proprii degenerate ale lui H_0 ($2l+1$ valori permise al lui m_l date de $m_l = -l, -l+1, \ldots, +l$ şi un factor 2 datorat celor două stări de spin), observăm că evaluarea deplasării energetice provenind din H_2 impune diagonalizarea unor submatrice $2(2l+1) \times 2(2l+1)$.

Această diagonalizare poate fi mult simplificată prin alegerea unui set potrivit de funcţii de undă de ordin zero, cea mai bună alegere fiind, evident, cea pentru care $\mathbf{L}\times\mathbf{S}$ este diagonal. Acum, funcţiile de undă de ordinul zero $\psi^{(0)}_{nlm_lm_s}$, date de [8.96], sunt funcţii proprii comune ale lui H_0, $\mathbf{L}^2$, L_z, $\mathbf{S}^2$ şi S_z şi, deci, nu sunt convenabile, deoarece $\mathbf{L}\times\mathbf{S}$ nu comută cu L_z sau S_z. Cu toate acestea, vom arăta imediat că funcţiile de undă adecvate de ordinul zero pot fi obţimute prin formarea de combinaţii liniare proprii ale funcţiilor $\psi^{(0)}_{nlm_lm_s}$. În acest scop, vom introduce momentul cinetic total al electronului

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S} \qquad [8.104]$$

şi, deoarece

$$\mathbf{J}^2 = \mathbf{L}^2 + 2\mathbf{L}\cdot\mathbf{S} + \mathbf{S}^2 \qquad [8.105]$$

putem scrie

$$\mathbf{L}\cdot\mathbf{S} = \frac{1}{2}(\mathbf{J}^2 - \mathbf{L}^2 - \mathbf{S}^2). \qquad [8.106]$$

Să considerăm acum funcţiile de undă $\psi^{(0)}_{nljm_j}$ care sunt stări proprii ale operatorilor H_0, $\mathbf{L}^2$, $\mathbf{S}^2$, $\mathbf{J}^2$ şi J_z, valorile proprii corespunzăroare fiind $E^{(0)}_n$, $l(l+1)\hbar^2$, $(3/4)\hbar^2$, $j(j+1)\hbar^2$ şi $m_j\hbar$. Utilizând studiul făcut în secţiunea 6.10 privind adunarea momentelor cinetice şi amintindu-ne că, în cazul de faţă, $s = 1/2$, observăm că valorile permise ale numărului cuantic j al momentului cinetic total sunt

$$\begin{aligned} j &= l \pm 1/2, \quad && l \neq 0 \\ j &= 1/2, && l = 0 \end{aligned} \qquad [8.107]$$

iar numărul cuantic magnetic corespunzător m_j poate lua $(2j+1)$ valori permise

$$m_j = -j, -j+1, \ldots, +j. \qquad [8.108]$$

De fapt, putem construi funcţiile $\psi^{(0)}_{nljm_j}$ din combinaţii liniare ale funcţiilor $\psi^{(0)}_{nlm_lm_s}$. Folosind [6.295], obţinem

$$\psi^{(0)}_{nljm_j} = \sum_{m_lm_s} \langle lsm_lm_s | jm_j \rangle \psi^{(0)}_{nlm_lm_s}, \qquad s = 1/2 \qquad [8.109]$$

unde $\langle lsm_lm_s | jm_j \rangle$ sunt coeficienţii Clebsch-Gordan.

Deoarece $\mathbf{L}\cdot\mathbf{S}$ comută cu $\mathbf{L}^2$, $\mathbf{S}^2$, $\mathbf{J}^2$ şi J_z, este clar faptul că noile funcţii de undă de ordinul zero $\psi^{(0)}_{nljm_j}$ formează un set de bază satisfăcător în care operatorul $\mathbf{L}\cdot\mathbf{S}$ (deci şi perturbaţia H_2) este diagonal. Din [8.102] şi [8.106] se observă că pentru $l \neq 0$, deplasarea energetică datorată termenului H_2 este dată de

$$\begin{aligned} \Delta E_2 &= \left\langle \psi^{(0)}_{nljm_j} \left| \frac{1}{2}\xi(r)\left[\mathbf{J}^2 - \mathbf{L}^2 - \mathbf{S}^2\right] \right| \psi^{(0)}_{nljm_j} \right\rangle = \\ &= \frac{\hbar^2}{2}\langle \xi(r) \rangle \left[j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4} \right] \end{aligned} \qquad [8.110]$$

unde $\langle\xi(r)\rangle$ denotă valoarea medie a lui $\xi(r)$ în starea $\psi^{(0)}_{nljm_j}$. Utilizând [8.103] şi valoarea medie a lui r^{-3} calculată în Problema 7.16 (cu $a_\mu = a_0$), avem

$$\langle\xi(r)\rangle = \frac{1}{2m^2c^2}\left(\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0}\right)\left\langle\frac{1}{r^3}\right\rangle = \\ = \frac{1}{2m^2c^2}\left(\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0}\right)\frac{Z^3}{a_0^3 n^3 l(l+1/2)(l+1)}. \qquad [8.111]$$

Deci, pentru $l \neq 0$, din [8.110] şi [8.111], găsim că

$$\Delta E_2 = \frac{mc^2(Z\alpha)^4}{4n^3 l(l+1/2)(l+1)} \times \begin{cases} l & \text{pentru } j = l+1/2 \\ -l-1 & \text{pentru } j = l-1/2 \end{cases} \\ = -E_n^{(0)} \frac{(Z\alpha)^2}{2nl(l+1/2)(l+1)} \times \begin{cases} l & \text{pentru } j = l+1/2 \\ -l-1 & \text{pentru } j = l-1/2 \end{cases} \qquad [8.112]$$

Pentru $l = 0$, interacţia spin-orbită [8.102] se anulează, astfel încât, în acest caz $\Delta E_2 = 0$.

Deplasarea energetică datorată termenului H'_3 (termenul Darwin)

Acest termen nu acţionează asupra variabilei de spin, dar comută cu operatorii L^2 şi L_z. De altfel, întrucât H'_3 acţionează numai în origine, iar funcţiile de undă hidrogenoide se anulează la $r = 0$, pentru $l \neq 0$, trebuie să considerăm doar cazul $l = 0$. Notând cu ΔE_3 corecţia energetică corespunzătoare şi utilizând rezultatul [7.145], găsim că

$$\Delta E_3 = \frac{\pi\hbar^2}{2m^2c^2}\left(\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0}\right)\langle\psi_{n00}|\delta(\mathbf{r})|\psi_{n00}\rangle = \\ = \frac{\pi\hbar^2}{2m^2c^2}\left(\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0}\right)|\psi_{n00}(0)|^2 = \qquad [8.113] \\ = \frac{1}{2}mc^2\frac{(Z\alpha)^2}{n^2}\frac{(Z\alpha)^2}{n} = -E_n^{(0)}\frac{(Z\alpha)^2}{n}, \qquad l = 0.$$

Acum, putem combina efectele celor trei termeni H'_1, H'_2 şi H'_3, în vederea obţinerii deplasării energetice totale $\Delta E = \Delta E_1 + \Delta E_2 + \Delta E_3$ datorată corecţiilor relativiste. Din [8.101], [8.112] şi [8.113], pentru toţi l, avem

$$\Delta E_{nj} = -\frac{1}{2}mc^2\frac{(Z\alpha)^2}{n^2}\frac{(Z\alpha)^2}{n^2}\left(\frac{n}{j+1/2} - \frac{3}{4}\right) = \\ = E_n^{(0)}\frac{(Z\alpha)^2}{n^2}\left(\frac{n}{j+1/2} - \frac{3}{4}\right) \qquad [8.114]$$

unde indicii nj indică faptul că această corecţie depinde de ambele numere cuantice, cel principal, n, şi cel al momentului cinetic total, j, cu $j = 1/2, 3/2, \ldots, n-1/2$. De observat că fiecărei valori a lui j îi corespund două valori posibile ale lui l, date de $l = j \pm 1/2$, exceptând cazul $j = n - 1/2$, când putem avea doar $l = j - 1/2 = n - 1$. De asemenea, remarcăm faptul că, deşi cele trei contribuţii separate ΔE_1, ΔE_2 şi ΔE_3 depind de l, deplasarea energetică totală ΔE_{nj} nu depinde de l.

Adunând corecţia relativistă ΔE_{nj} la energiile nerelativiste $E_n^{(0)}$, găsim că nivelele energetice ale atomilor unielectronici sunt date, acum (neglijând efectele de masă redusă), de

$$E_{nj} = E_n^{(0)}\left[1 + \frac{(Z\alpha)^2}{n^2}\left(\frac{n}{j+1/2} - \frac{3}{4}\right)\right] \qquad [8.115]$$

astfel încât energia de legătură $|E_{nj}|$ a electronului este uşor crescută în raport cu valoarea nerelativistă $|E_n^{(0)}|$, valoarea absolută $|\Delta E_{nj}|$ a deplasării energetice devenind mai mică cu cât n sau j cresc şi mai mare cu cât Z creşte. În fapt, se poate arăta că formula [8.115] concordă prin $(Z\alpha)^2$ cu rezultatul obţinut prin rezolvarea exactă a ecuaţiei Dirac pentru potenţialul coulombian [8.90]. Acest rezultat exact al lui Dirac oferă, de asemenea, nivele energetice care depind doar de numerele cuantice n şi j.

Amintindu-ne că nivelele energetice nerelativiste $E_n^{(0)}$ sunt $2n^2$ degenerate (factorul 2 provenind de la spin), observăm faptul că dacă sunt luate în calcul efectele relativiste, atunci această degenerare este parţial ridicată. Într-adevăr, din [8.115], observăm că un nivel energetic nerelativist $E_n^{(0)}$, care depinde doar de numărul cuantic principal n, se despică în n nivele diferite E_{nj}, câte unul pentru fiecare valoare $j = 1/2, 3/2, \ldots, n - 1/2$ a momentului cinetic total. Această despicare este denumită *despicarea de structură fină*, iar cele n nivele $j = 1/2, 3/2, \ldots, n-1/2$ se spune că formează un *multiplet de structură fină*. De asemenea, din [8.115], observăm că scala despicării este controlată de constanta adimensională $\alpha \approx 1/137$; acesta este şi motivul pentru care α a fost numită *constanta de structură fină*.

Pentru cazul atomului de hidrogen, despicarea de structură fină a nivelelor energetice corespunzând lui $n = 2$ şi 3 este prezentată, în Fig.8.1. Am folosit în această figură notaţia spectroscopică nl_j (cu convenţia uzuală de asociere a literelor s, p, d,..., cu valorile $l = 0, 1, 2...$, şi un indice suplimentar pentru valoarea lui j pentru a distinge diferiţii termeni spectrali).

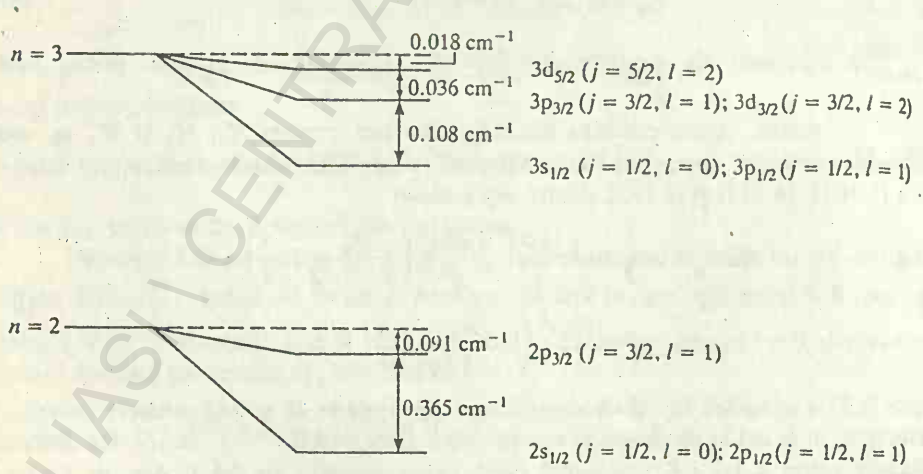


Fig.8.1 Despicarea de structură fină a nivelelor energetice cu $n = 2$ şi $n = 3$, pentru atomul de hidrogen. Nivelele nerelativiste sunt prezentate în stânga, iar despicarea nivelelor în dreapta. Pentru claritate, scalele aferente celor două cazuri, $n = 2$ şi $n = 3$, sunt diferite.

BU IASI | CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Este important de subliniat că în teoria lui Dirac, două stări cu aceeaşi valoare pentru perechea de numere cuantice (n, j), dar cu valori ale lui l astfel încât $l = j \pm 1/2$, au aceeaşi energie. În realitate, această degenerare a nivelelor cu $l = j \pm 1/2$ este ridicată prin efecte mici de electrodinamică cuantică, cunoscute sub numele de corecţii radiative şi care sunt responsabile pentru o deplasare suplimentară a nivelelor energetice. Existenţa acestei deplasări energetice, numită *deplasarea Lamb*, a fost demonstrată experimental în 1947 de către W.E. Lamb şi R.C. Retherford. În cazul hidrogenului atomic, diferenţa energetică dintre nivelele $2s_{1/2}$ şi $2p_{1/2}$ este de cca 1058 MHz, ceea ce înseamnă de aproximativ 10 ori mai mică decât separarea de structură fină dintre nivelele $2p_{1/2}$ şi $2p_{3/2}$.

Stări cvasi-degenerate

Ne întoarcem acum la cazul în care unele nivele energetice neperturbate sunt *aproape* (dar nu complet) *degenerate*. De pildă, să considerăm un atom hidrogenoid asupra căruia s-a aplicat o perturbaţie exterioară. Am văzut deja că atunci când se iau în consideraţie efectele relativiste, nivelul energetic $E_n^{(0)}$ se despică în n nivele E_{nj} care au energii uşor diferite. De altminteri, chiar şi atunci când două nivele au aceleaşi numere cuantice n şi j dar cu valorile lui l diferite, $l = j \pm 1/2$, aceste nivele sunt separate printr-o foarte mică diferenţă de energie (deplasare Lamb). Prin urmare, este interesant de examinat modul în care tehnicile de perturbaţie dezvoltate până acum pot fi adaptate acestei situaţii speciale. Pentru simplitate, vom presupune că avem de a face cu *două* stări aproape degenerate ale căror funcţii de undă neperturbate sunt $\psi_1^{(0)}$ şi $\psi_2^{(0)}$; energiile corespunzătoare sunt date de

$$E_1^{(0)} = E^{(0)} + \varepsilon, \qquad E_2^{(0)} = E^{(0)} - \varepsilon, \qquad \varepsilon > 0 \qquad [8.116]$$

şi, deci, diferă printr-o cantitate mică, 2ε. Dorim să rezolvăm ecuaţia lui Schrödinger

$$(H_0 + \lambda H')\psi_r = E_r \psi_r, \qquad r = 1, 2. \qquad [8.117]$$

Să dezvoltăm funcţiile de undă necunoscute ψ_r după setul de bază al funcţiilor proprii neperturbate

$$\psi_r = \sum_k a_{rk} \psi_k^{(0)} = \\ = a_{r1}\psi_1^{(0)} + a_{r2}\psi_2^{(0)} + \sum_{k \neq 1,2} a_{rk}\psi_k^{(0)}, \qquad r = 1, 2. \qquad [8.118]$$

Din studiul asupra teoriei perturbaţiei în cazul degenerat, ştim că dacă două stări $\psi_1^{(0)}$ şi $\psi_2^{(0)}$ sunt degenerate (astfel încât $\varepsilon = 0$), atunci funcţiile de undă corecte de ordinul zero $\chi_1^{(0)}$ şi $\chi_2^{(0)}$ se obţin prin formarea unor combinaţii liniare de $\psi_1^{(0)}$ şi $\psi_2^{(0)}$ (vezi [8.81]). Prin urmare, şi în cazul de faţă ne aşteptăm ca asemenea combinaţii liniare să joace un rol important. Într-adevăr, înlocuind [8.118] în [8.117] şi folosind $H_0\psi_k^{(0)} = E_k^{(0)}\psi_k^{(0)}$, obţinem

$$\sum_k a_{rk} E_k^{(0)} \psi_k^{(0)} + \lambda \sum_k a_{rk} H' \psi_k^{(0)} = E_r \sum_k a_{rk} \psi_k^{(0)}, \qquad r = 1, 2. \qquad [8.119]$$

Înmulţind cu $\psi_l^{(0)*}$, integrând după toate coordonatele şi utilizând egalitatea $\langle \psi_l^{(0)} | \psi_k^{(0)} \rangle = \delta_{lk}$, găsim că

$$a_{rl}(E_l^{(0)} - E_r) = -\lambda \sum_k a_{rk} H'_{rk}, \qquad r = 1, 2 \qquad [8.120]$$

unde $H'_{lk} = \left\langle \psi_l^{(0)} \middle| H' \middle| \psi_k^{(0)} \right\rangle$, ca de obicei. Deşi parametrul λ ar putea fi înglobat în H' (adică egalat cu unu), totuşi, pentru ceea ce urmează, este mai convenabil să-l scriem explicit.

Să rescriem mai detaliat ecuaţiile [8.120], amintindu-ne să tratăm la fel cele două stări $\psi_1^{(0)}$ şi $\psi_2^{(0)}$. Pentru $l = 1$, avem

$$a_{r1}(E_1^{(0)} + \lambda H'_{11} - E_r) + \lambda a_{r2} H'_{12} = -\lambda \sum_{k \neq 1,2} a_{rk} H'_{1k} \qquad [8.121a]$$

iar pentru $l = 2$, obţinem

$$\lambda a_{r1} H'_{21} + a_{r2}(E_2^{(0)} + \lambda H'_{22} - E_r) = -\lambda \sum_{k \neq 1,2} a_{rk} H'_{2k} \qquad [8.121b]$$

în timp ce pentru $l \neq 1, 2$ observăm că

$$a_{rl}(E_l^{(0)} - E_r) = -\lambda a_{r1} H'_{l1} - \lambda a_{r2} H'_{l2} - \lambda \sum_{k \neq 1,2} a_{rk} H'_{lk}. \qquad [8.121c]$$

Deoarece singura diferenţă mică de energie este $E_1^{(0)} - E_2^{(0)}$, atunci, din aceste ecuaţii, este evident că membrul drept al primelor două ecuaţii este de ordinul λ^2 şi, deci, poate fi neglijat până la ordinul întâi în λ. Prin urmare, în această aproximaţie, obţinem un sistem de două ecuaţii omogene pe care le scriem sub formă de matrice ca

$$\begin{pmatrix} E_1^{(0)} + \lambda H'_{11} - E_r & \lambda H'_{12} \\ \lambda H'_{21} & E_2^{(0)} + \lambda H'_{22} - E_r \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_{r1} \\ a_{r2} \end{pmatrix} = 0 \qquad [8.122]$$

Exprimând faptul că determinantul acestui sistem de ecuaţii se anulează, obţinem cele două valori ale energiei

$$E_r = \frac{1}{2}\left[E_1^{(0)} + E_2^{(0)} + \lambda(H'_{11} + H'_{22})\right] \pm$$
$$\pm \frac{1}{2}\left\{\left[E_1^{(0)} - E_2^{(0)} + \lambda(H'_{11} - H'_{22})\right]^2 + 4\lambda^2 \left|H'_{12}\right|^2\right\}^{1/2} \qquad [8.123]$$

cu semnul plus corespunzând lui $r = 1$, iar semnul minus lui $r = 2$. De asemenea, din [8.122] se observă că

$$\frac{a_{r1}}{a_{r2}} = -\frac{\lambda H'_{12}}{E_1^{(0)} + \lambda H'_{11} - E_r} = -\frac{E_2^{(0)} + \lambda H'_{22} - E_r}{\lambda H'_{21}}, \qquad r = 1, 2. \qquad [8.124]$$

Să examinăm rezultatul [8.123] mai îndeaproape. La limita $\lambda \to 0$ avem, evident, $E_1 = E_0^{(1)}$ şi $E_2 = E_2^{(0)}$. De asemenea, remarcăm faptul că dacă am aplicat ordinul întâi al teoriei perturbaţiei fără degenerare fiecăruia din cele 2 nivele, ar trebui să avem valorile

$$E_1 = E_1^{(0)} + \lambda H'_{11}, \qquad E_2 = E_2^{(0)} + \lambda H'_{22}. \qquad [8.125]$$

Acum, definind media acestor energii de ordinul întâi,

$$\overline{E} = \frac{1}{2}(E_1^{(0)} + \lambda H'_{11} + E_2^{(0)} + \lambda H'_{22}) \qquad [8.126a]$$

şi diferenţa de energie de ordinul întâi

$$\Delta E = E_1^{(0)} + \lambda H'_{11} - (E_2^{(0)} + \lambda H'_{22}) = \\ = 2\varepsilon + \lambda(H'_{11} - H'_{22}) \qquad [8.126b]$$

putem rescrie ecuaţia [8.123] sub forma

$$E_r = \overline{E} \pm \left\{ \left(\frac{\Delta E}{2} \right)^2 + \lambda^2 \left| H'_{12} \right|^2 \right\}^{1/2}, \qquad r = 1, 2. \qquad [8.127]$$

Acest rezultat prezintă câteva caracteristici interesante. Pentru început, să notăm faptul că cele două nivele energetice E_r sunt egal distanţate faţă de valorea lor medie de ordinul întâi, E (vezi Fig.8.2). În al doilea rând, efectul termenului $\lambda^2 |H'_{12}|^2$ este întotdeauna de a *creşte* separarea relativă dintre cele două nivele E_r. Drept rezultat, acest termen împiedică cele două nivele energetice E_r să se intersecteze. În al treilea rând, dacă mărimea $\lambda^2 |H'_{12}|^2$ poate fi neglijată în raport cu $(\Delta E/2)^2$, regăsim rezultatele [8.125] de ordinul întâi din cazul nedegenerat. Dimpotrivă, dacă $(\Delta E/2)^2 \ll \lambda^2 |H'_{12}|^2$, cele două nivele energetice sunt date, aproximativ, prin

$$E_r = \overline{E} \pm \lambda \left| H'_{12} \right|, \qquad r = 1, 2. \qquad [8.128]$$

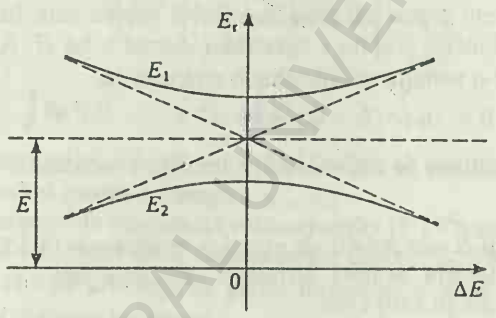


Fig.8.2 Ilustrarea rezultatului [8.127]. Curbele pline reprezintă cele două nivele energetice cuasi-degenerate E_1 şi E_2 în funcţie de diferenţa de energie ΔE de ordinul întâi. Curbele punctate corespund rezultatelor [8.125] de ordinul întâi din cazul nedegenerat, care pot fi obţinute din [8.127], neglijând mărimea $\lambda^2 |H'_{12}|^2$.

În final, dacă cele două nivele energetice neperturbate $E_1^{(0)}$ şi $E_2^{(0)}$ sunt exact degenerate (astfel încât $\varepsilon = 0$), expresia [8.127] (în care λ se ia egal cu unu) se reduce corect la rezultatul de ordinul unu [8.79] pe care l-am dedus pentru un nivel dublu degenerat.

Cazul pentru care $H'_{11} = H'_{22} = 0$ este în particular simplu. Atunci $\overline{E} = (E_1^{(0)} + E_2^{(0)}) / 2 = E^{(0)}$, $\Delta E / 2 = \varepsilon$, iar ecuaţia [8.127] devine

$$E_r = E^{(0)} \pm \left\{ \varepsilon^2 + \lambda^2 \left| H'_{12} \right|^2 \right\}^{1/2}, \qquad r = 1, 2. \qquad [8.129]$$

Astfel, pentru $\varepsilon^2 \gg \lambda^2 |H'_{12}|^2$ găsim rezultatele "nedegenerate" $E_r = E^{(0)} \pm \varepsilon$, în timp ce pentru $\varepsilon^2 \ll \lambda^2 |H'_{12}|^2$ obţinem valorile energiei $E_r = E^{(0)} \pm \lambda |H'_{12}|$, care, luând $\lambda = 1$, sunt identice cu rezultatul dedus folosind teoria perturbaţiei în cazul degenerat (v. [8.85]).

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

8.3 METODA VARIAŢIONALĂ

În această secţiune vom discuta o altă metodă, cunoscută sub numele de *metoda variaţională*, care este foarte utilă în obţinerea aproximativă a energiilor stărilor legate şi a funcţiilor de undă a hamiltonianului independent de tip, H. Notăm prin E_n valorile proprii ale acestui hamiltonian şi prin ψ_n funcţiile proprii ortonormale corespunzătoare şi presupunem că H are cel puţin o stare legată. Fie ϕ o funcţie de pătrat integrabil arbitrară şi fie $E[\phi]$ funcţionala

$$E[\phi] = \frac{\langle \phi | H | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} = \frac{\int \phi^* H \phi \, d\tau}{\int \phi^* \phi \, d\tau}, \qquad [8.130]$$

unde integrala se extinde pe întreg domeniul tuturor coordonatelor sistemului.

Este evident faptul că dacă funcţia ϕ este identică cu una din funcţiile proprii exacte ψ_n ale lui H, astfel încât $H\phi = E_n\phi$, atunci $E[\phi]$ va fi identică cu valoarea proprie exactă corespunzătoare, E_n. Într-adevăr, din [8.130], în acest caz, avem

$$E[\phi] = \frac{\langle \phi | H | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} = \frac{E_n \langle \phi | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle} = E_n. \qquad [8.131]$$

De altfel, vom arăta acum faptul că orice funcţie ϕ, pentru care funcţionala $E[\phi]$ este staţionară, reprezintă o funcţie proprie a spectrului discret a lui H. Aceasta înseamnă că dacă ϕ şi ψ_n diferă printr-o variaţie infinitesimală arbitrară $\delta\phi$,

$$\phi = \psi_n + \delta\phi \qquad [8.132]$$

atunci variaţia corespunzătoare de ordinul întâi a lui $E[\phi]$ se anulează:

$$\delta E = 0 \qquad [8.133]$$

iar funcţiile proprii ale lui H sunt soluţii ale ecuaţiei variaţionale [8.133].

Pentru a demonstra această afirmaţie, să observăm că după simplificarea fracţiilor şi diferenţiere, din [8.130] avem

$$\begin{aligned} \delta E \int \phi^* \phi \, d\tau + E \int \delta\phi^* \phi \, d\tau + E \int \phi^* \delta\phi \, d\tau = \\ = \int \delta\phi^* H \phi \, d\tau + \int \phi^* H \delta\phi \, d\tau. \end{aligned} \qquad [8.134]$$

Deoarece $\langle \phi | \phi \rangle$ este finit şi nenul, observăm că ecuaţia [8.133] este echivalentă cu

$$\int \delta\phi^* (H - E)\phi \, d\tau + \int \phi^* (H - E)\delta\phi \, d\tau = 0. \qquad [8.135]$$

Cu toate că variaţiile $\delta\phi$ şi $\delta\phi^*$ nu sunt independente, ele pot fi tratate ca atare, astfel încât termenii individuali din [8.135] pot fi egalaţi cu zero. Pentru a demonstra acest lucru, înlocuim variaţia arbitrară $\delta\phi$ prin $i\delta\phi$ în [8.135], astfel încât avem

$$-i \int \delta\phi^* (H - E)\phi \, d\tau + i \int \phi^* (H - E)\delta\phi \, d\tau = 0. \qquad [8.136]$$

Combinând [8.135] cu [8.136], obţinem cele două ecuaţii

$$\int \delta\phi^* (H - E)\phi \, d\tau = 0, \quad \int \phi^* (H - E)\delta\phi \, d\tau = 0 \qquad [8.137]$$

care constituie rezultatul dorit. Întrucât H este hermitic, observăm că cele două ecuaţii sunt echivalente cu ecuaţia Schrödinger

$$(H - E[\phi]) = 0. \qquad [8.138]$$

Deci, orice funcţie $\phi = \psi_n$, pentru care funcţionala [8.130] este staţionară, este o funcţie proprie a lui H corespunzând valorii proprii $E_n \equiv E[\psi_n]$. Invers, dacă ψ_n este o funcţie proprie a lui H, iar E_n este energia corespunzătoare, avem $E_n = E[\psi_n]$, iar funcţionala $E[\psi_n]$ este staţionară, deoarece ψ_n satisface ecuaţia [8.137]. Este important de subliniat faptul că dacă ϕ şi ψ_n diferă prin $\delta\phi$, principiul variaţional [8.133] implică faptul că termenul dominant al diferenţei dintre $E[\phi]$ şi valoarea proprie exactă E_n este *pătratic* în $\delta\phi$. Astfel, erorile în aproximarea valorilor energiei sunt de *ordinul doi* în $\delta\phi$, atunci când energia este calculată din funcţionala [8.130].

De asemenea, remarcăm că funcţionala [8.130] este independentă de normarea şi de faza lui ϕ. În particular, este adesea convenabil de a impune condiţia ca ϕ să fie normat la unu, $\langle\phi \mid \phi\rangle = 1$. În acest caz rezultatele de mai sus se pot reface variind funcţionala $\langle\phi \mid H \mid \phi\rangle$ supusă condiţiei $\langle\phi \mid \phi\rangle = 1$, şi anume

$$\delta\int \phi^* H\phi \, d\tau = 0, \qquad \int \phi^*\phi \, d\tau = 1. \qquad [8.139]$$

Constrângerea $\langle\phi \mid \phi\rangle = 1$ poate fi făcută cu grijă prin introducerea multiplicatorului Lagrange [2] pe care-l notăm cu E, astfel încât ecuaţia variaţională devine

$$\delta\left[\int \phi^* H\phi \, d\tau - E\int \phi^*\phi \, d\tau\right] = 0 \qquad [8.140]$$

sau

$$\int \delta\phi^*(H - E)\phi \, d\tau + \int \phi^*(H - E)\delta\phi \, d\tau = 0. \qquad [8.141]$$

Această ecuaţie este identică cu [8.135] şi observăm că multiplicatorul Lagrange E are semnificaţia unei valori proprii a energiei.

O altă proprietate importantă a funcţionalei [8.130] este aceea că ea furnizează o *limită superioară* a energiei stării fundamentale exacte, E_0. Pentru a obţine acest rezultat, să dezvoltăm funcţia arbitrară de pătrat integrabil ϕ după setul complet de funcţii proprii ψ_n ale lui H. Aceasta înseamnă

$$\phi = \sum_n a_n \psi_n. \qquad [8.142]$$

Înlocuind această expresie în [8.130], găsim că

$$E[\phi] = \frac{\sum_n |a_n|^2 E_n}{\sum_n |a_n|^2} \qquad [8.143]$$

unde am utilizat faptul că $H\psi_n = E_n\psi_n$ şi $\langle\phi|\phi\rangle = \sum_n |a_n|^2$. Acum, dacă scoatem pe E_0 (valoarea proprie a celei mai joase energii) din cele două părţi ale ecuaţiei [8.143], avem

$$E[\phi] - E_0 = \frac{\sum_n |a_n|^2 (E_n - E_0)}{\sum_n |a_n|^2}. \qquad [8.144]$$

[2] Multiplicatorii Lagrange sunt discutaţi, de pildă, în Byron şi Fuller (1969).

BCU IAŞI | CENTRUL UNIVERSITAR

Deoarece $E_n \geq E_0$, membrul drept al ecuației [8.141] este nenegativ, de unde

$$E_0 \leq E[\phi], \qquad [8.145]$$

iar funcționala $E[\phi]$ dă o limită superioară (sau, cu alte cuvinte, un *principiu de minim*) pentru energia stării fundamentale.

Proprietatea [8.145] constituie baza *metodei variaționale Rayleigh-Ritz* pentru calculul aproximativ al lui E_0. Această metodă constă în evaluarea mărimii $E[\phi]$ prin utilizarea unor *funcții de probă* ϕ, care depind de un anumit număr de parametri variaționali. În această situație, funcționala $E[\phi]$ devine o funcție de acești parametri și este minimizată pentru a obține cea mai bună aproximație a lui E_0 permisă de forma aleasă pentru ϕ.

Cum trebuie aleasă forma funcției de probă ϕ? Răspunsul la această chestiune depinde de problema investigată specifică. Evident, o funcție de probă corectă este cea care conține cât de multe proprietăți cu putință ale funcției de undă exacte. Unele dintre aceste proprietăți pot fi adesea deduse imediat, folosind de pildă, argumentele de simetrie. De asemenea, se poate încerca să se construiască funcții de undă de probă care să conducă la calcule rezonabil de simple. Evident, dacă se cere o precizie înaltă, în mod inevitabil va trebui să construim funcții de probă ce posedă un mare grad de flexibilitate, adică să conțină un mare număr de parametri variaționali.

Particula într-o groapă dreptunghiulară infinită unidimensională

Ca exemplu, să considerăm o particulă de masă m mișcându-se într-o groapă dreptunghiulară infinită, unidimensională, definită prin [8.46]. Această problemă a fost rezolvată exact în Secțiunea 4.5. Notând prin E_0 energia exactă a stării fundamentale, punând $n = 1$ în [4.95], avem

$$E_0 = E_{n=1} = \frac{\hbar^2\pi^2}{8ma^2} = 1{,}23370\frac{\hbar^2}{ma^2}, \qquad [8.146]$$

funcția de undă exactă corespunzătoare stării fundamentale, $\psi_0(x)$ fiind dată de [4.93], cu $n = 1$. Pentru a estima valoarea E_0, vom aplica metoda variațională Rayleigh-Ritz, pretextând că nu cunoaștem funcția de undă exactă $\psi_0(x)$, ci doar câteva din proprietățile sale generale. În particular, deoarece $\psi_0(x)$ poate fi o funcție pară de x care se anulează pentru $|x| \geq a$, vom alege o funcție de probă de forma

$$\phi(c, x) = \begin{cases} (a^2 - x^2)(1 + cx^2), & -a \leq x \leq a \\ 0, & |x| > a \end{cases} \qquad [8.147]$$

unde c este un parametru variațional. Să observăm faptul că nu se pierde nimic din generalitatea problemei dacă vom face ipoteza că funcția de undă ψ_0 și, deci, ϕ este reală.

Prima etapă de calcul constă în evaluarea expresiei $E[\phi]$. Înlocuind funcția de probă [8.147] în membrul drept din ecuația [8.130], observăm că funcționala $E[\phi]$ devine o funcție de parametrul variațional c, și anume

$$E[\phi] \equiv E(c) = \frac{-\frac{\hbar^2}{2m}\int_{-a}^{+a}(a^2 - x^2)(1 + cx^2)\frac{d^2}{dx^2}[(a^2 - x^2)(1 + cx^2)]\,dx}{\int_{-a}^{+a}(a^2 - x^2)^2 1 + cx^2)^2\,dx} \qquad [8.148]$$

unde am utilizat faptul că hamiltonianul particulei este dat de $H = -(\hbar^2/2m)\,d^2/dx^2$ pentru $-a < x < a$. Efectuând integralele, găsim că

$$E(c) = \frac{3\hbar^2}{4ma^2}\,\frac{11a^4c^2 + 14a^2c + 35}{a^4c^2 + 6a^2c + 21}. \qquad [8.149]$$

Să minimizăm acum $E(c)$ în raport cu parametrul variaţional c. Astfel, scriind

$$\frac{dE(c)}{dc} = 0 \qquad [8.150]$$

obţinem ecuaţia pătratică

$$26a^4c^2 + 196a^2c + 42 = 0 \qquad [8.151]$$

care admite două rădăcini

$$c^{(1)} = -0{,}22075\,a^{-2}, \qquad c^{(2)} = -7{,}31771\,a^{-2}. \qquad [8.152]$$

Înlocuind aceste valori în expresia [8.149] pentru $E(c)$, avem

$$E(c^{(1)}) = 1{,}23372\,\frac{\hbar^2}{ma^2}, \qquad E(c^{(2)}) = 12{,}7663\,\frac{\hbar^2}{ma^2} \qquad [8.153]$$

astfel că minimumul funcţiei $E(c)$ este obţinut pentru valoarea $c = c^{(1)}$ a parametrului variaţional c. Întrucât avem un principiu minim pentru energia stării fundamentale E_0 (vezi [8.145]), suntem în măsură să tragem concluzia că $E(c^{(1)})$ reprezintă cea mai bună aproximaţie a lui E_0 care poate fi obţinută cu ajutorul funcţiilor de probă de tipul oferit de [8.147]. În fapt, prin compararea cu rezultatul exact [8.146], observăm că $E(c^{(1)})$ este doar puţin mai mare decât E_0 şi, deci, este o aproximaţie excelentă pentru energia stării fundamentale. Se observă imediat că funcţia de probă "optimă" corespunzătoare, $\phi(c^{(1)}, x)$, obţinută prin înlocuirea valorii $c = c^{(1)}$ în [8.147], este în strânsă corelaţie cu funcţia de undă exactă $\psi(x)$. În particular, să notăm că $\phi(c^{(1)}, x)$, ca şi $\psi_0(x)$, nu are noduri în interiorul gropii ($|x| < a$). Dimpotrivă, funcţia $\phi(c^{(2)}, x)$, obţinută prin înlocuirea cu $c = c^{(2)}$ în [8.147], are noduri în $x = \pm\,[-1/c^{(2)}]^{1/2} \approx \pm\,0{,}37a$, iar din [8.153] observăm că aceasta dă o energie $E(c^{(2)})$ mult mai mare decât $E(c^{(1)})$. Vom reveni pe scurt asupra semnificaţiei fizice a funcţiei $\phi(c^{(2)}, x)$.

Stări excitate

Metoda Rayleigh-Ritz poate fi utilizată şi pentru obţinerea unei limite superioare pentru energia unei stări excitate, cu condiţia ca funcţia de probă ϕ să fie făcută ortogonală pe toate funcţiile proprii corespunzătoare unor energii inferioare energiei nivelului considerat. Pentru a demonstra această proprietate, să ordonăm nivelele de energie într-o succesiune crescătoare: $E_0, E_1, E_2, \ldots$, şi fie funcţiile de probă ϕ ortogonale pe funcţiile proprii ale energiei ψ_n ($n = 0, 1, \ldots, i$), şi anume

$$\langle \psi_n \,|\, \phi \rangle = 0, \qquad n = 0, 1, \ldots, i. \qquad [8.154]$$

Apoi, dacă dezvoltăm ϕ după setul ortonormat $\{\psi_n\}$, ca în [8.142], avem $a_n = \langle \psi_n \,|\, \phi \rangle = 0$ ($n = 0, 1, \ldots, i$), iar funcţionala $E[\phi]$ devine

$$E[\phi] = \frac{\sum_{n=i+1} |a_n|^2 E_n}{\sum_{n=i+1} |a_n|^2} \qquad [8.155]$$

astfel încât

$$E_{i+1} \leq E[\phi]. \qquad [8.156]$$

Ca exemplu, să presupunem că funcţia proprie pentru cea mai joasă energie ψ_0 este cunoscută şi fie ϕ o funcţie de probă. Funcţia

$$\tilde{\phi} = \phi - \psi_0 \langle \psi_0 | \phi \rangle \qquad [8.157]$$

este ortogonală pe ψ_0, deoarce

$$\langle \psi_0 | \tilde{\phi} \rangle = \langle \psi_0 | \phi \rangle - \langle \psi_0 | \psi_0 \rangle \langle \psi_0 | \phi \rangle = 0 \qquad [8.158]$$

unde am utilizat faptul că $\langle \psi_0 | \psi_0 \rangle = 1$. Astfel, $\tilde{\phi}$ poate fi utilizat în obţinerea unei limite superioare a lui E_1, energia exactă a primei stări excitate. Mai general, procedeul de ortogonalizare Schmidt (vezi Secţiunea 3.7) se poate utiliza pentru a construi funcţiile de probă care satisfac cele (i+1) condiţii de ortogonaliatate [8.154].

Din păcate, în multe aplicaţii practice funcţiile de undă ψ_n ($n = 0, 1, ..., i$) nu se cunosc exact, ci doar aproximaţii ale acestor funcţii (obţinute, de pildă, dintr-un calcul variaţional). În acest caz, condiţiile de ortogonalitate [8.154] nu pot fi îndeplinite exact, astfel încât relaţia [8.156] ar putea fi violată. De exemplu, să presupunem că funcţia ψ_0 (pe care o presupunem a fi normată la unu) este o aproximaţie a funcţiei proprii ψ_0 a stării fundamentale adevărate. Dacă ϕ_1 este o funcţie de probă ortogonală pe ϕ_0 (astfel încât $\langle \phi_0 | \phi_1 \rangle = 0$), şi dacă ε_0 este o mărime pozitivă

$$\varepsilon_0 = 1 - |\langle \psi_0 | \phi_0 \rangle|^2 \qquad [8.159]$$

se poate arăta că (Problema 8.16)

$$E_1 - \varepsilon_0 (E_1 - E_0) \leq E[\phi_1]. \qquad [8.160]$$

Ca urmare, $E[\phi_1]$ nu oferă în mod necesar o limită superioară pentru E_1. Totuşi, dacă ϕ_0 este o bună aproximaţie a lui ψ_0, din [8.159] observăm că ε_0 va fi mic, astfel încât orice violare a relaţiei $E_1 \leq E[\phi_1]$ va fi, de asemenea, mică.

Aplicarea metodei variaţionale stărilor excitate este mult uşurată dacă hamiltonianul H al sistemului are anumite *proprietăţi de simetrie*, deoarece, în acest caz, relaţiile de ortogonalitate [8.154] pot fi satisfăcute exact pentru anumite stări. Să presupunem, de pildă, că există un operator hermitic A care comută cu H,

$$[A, H] = 0 \qquad [8.161]$$

astfel încât operatorii A şi H pot fi simultan diagonalizaţi şi au funcţii proprii comune. Pe de altă parte, ştim că funcţiile proprii ale operatorului A corespunzând diferitelor valori proprii sunt ortogonale. Deci, dacă construim o funcţie de probă ϕ în întregime din funcţii proprii care corespund unei valori proprii date α a lui A, suntem siguri că această funcţie de probă va fi ortogonală pe toate celelalte funcţii proprii corespunzând diferitelor valori proprii a lui A, prin urmare, aceasta va da o limită superioară pentru cel mai de jos nivel energetic asociat valorii proprii α a lui A. Aceste consideraţii sunt utile, în particular, atunci când funcţiile proprii ale operatorului A au proprietăţi de simetrie simple, de exemplu atunci când operatorul A reprezintă paritatea sau momentul cinetic. Atunci, dacă

starea excitată în cauză este de paritate sau moment cinetic diferite de cele ale stărilor de energie minimă, condiţiile de ortogonalitate [8.154] vor fi satisfăcute automat.

Ca o ilustrare a discuţiei de mai sus, să considerăm din nou o particulă într-o groapă dreptunghiulară infinită, unidimensională [4.86]. Întrucât acest potenţial este simetric în jurul lui $x = 0$, $V(-x) = V(x)$, ştim din analiza făcută în secţiunea 4.5 că funcţiile proprii ale energiei sunt fie pare, fie impare. Astfel, alegând operatorul A ca fiind operatorul parităţii $\mathcal{P}$ (astfel încât $\mathcal{P}f(x) = f(-x)$), putem împărţi funcţiile proprii pare aparţinând valorii proprii +1 şi funcţiile impare aparţinând valorii proprii –1 a lui $\mathcal{P}$. Evident, orice funcţie pară este ortogonală pe orice funcţie impară. De altfel, dacă nivelele de energie sunt ordonate în ordinea crescătoare a valorilor energiei, funcţiile proprii corespunzătoare sunt alternativ pare sau impare, starea fundamentală fiind mereu pară. Astfel, funcţia de probă de paritate pară (ca cea din [8.147]) va furniza o limită superioară pentru nivelul de cea mai joasă energie a cărei funcţie proprie este pară şi anume pentru energia stării fundamentale, după cum am şi văzut deja. Pe de altă parte, o funcţie de probă de paritate impară va da o limitare superioară pentru nivelul de cea mai joasă energie a cărui funcţie proprie este impară şi anume primul nivel excitat E_1. De exemplu, înlocuind funcţia de probă

$$\phi(c, x) = \begin{cases} (a^2 - x^2)(x + cx^3), & -a \le x \le a \\ 0, & |x| > a \end{cases} \qquad [8.162]$$

în funcţionala [8.130] şi minimizând expresia rezultată în raport cu parametrul variaţional c, se poate calcula o valoare aproximativă a lui E_1 (vezi Problema) 8.17). Comparând cu rezultatul exact (obţinut prin substituţia $n = 2$ în [4.95]), se verifică imediat că această estimare variaţională dă o limită superioară pentru E_1.

Funcţii de probă cu parametri variaţionali liniari şi teorema Hylleraas-Undheim

Funcţiile de probă utile ϕ se pot construi alegând un anumit număr N de funcţii liniar independente $\chi_1, \chi_2, \ldots, \chi_N$ şi formând combinaţia liniară

$$\phi = \sum_{n=1}^{N} c_n \chi_n \qquad [8.163]$$

unde coeficienţii $c_1, c_2, \ldots, c_N$ sunt parametri variaţionali liniari. Pentru moment, nu facem nici o ipoteză specială despre simetriile posibile ale hamiltonianului H sau despre funcţia de probă ϕ. Înlocuind [8.163] în funcţionala [8.130], găsim că

$$E[\phi] = \frac{\sum_{n=1}^{N}\sum_{n'=1}^{N} c_{n'} c_n H_{n'n}}{\sum_{n=1}^{N}\sum_{n'=1}^{N} c_{n'} c_n \Delta_{n'n}} \qquad [8.164]$$

unde am presupus că parametrii variaţionali sunt reali şi am pus

$$H_{n'n} = \langle \chi_{n'} | H | \chi_n \rangle$$
$$\Delta_{n'n} = \langle \chi_{n'} | \chi_n \rangle. \qquad [8.165]$$

Să observăm că dacă funcţiile χ_n sunt ortonormate, atunci $\Delta_{n'n} = \delta_{n'n}$.

Pentru a găsi valorile parametrilor variaţionali $c_1,\ldots, c_N$ care minimizează funcţionala $E[\phi]$, să scriem [8.164] sub forma

$$E[\phi]\sum_{n=1}^{N}\sum_{n'=1}^{N}c_{n'}c_n\Delta_{n'n}=\sum_{n=1}^{N}\sum_{n'=1}^{N}c_{n'}c_nH_{n'n}. \qquad [8.166]$$

Diferenţiind în raport cu fiecare c_n şi exprimând faptul că $\partial E/\partial c_n = 0$ (cu $n = 1, 2,\ldots, N$), obţinem un sistem de N ecuaţii liniare şi omogene, cu variabilele $c_1, c_2,\ldots, c_N$, şi anume

$$\sum_{n=1}^{N}c_n(H_{n'n}-\Delta_{n'n}E)=0, \qquad n'=1,2,\ldots,N. \qquad [8.167]$$

Condiţia necesară şi suficientă pentru ca acest sistem să aibă o soluţie netrivială este ca determinantul coeficienţilor să se anuleze. Aceasta înseamnă

$$\det\left|H_{n'n}-\Delta_{n'n}E\right|=0. \qquad [8.168]$$

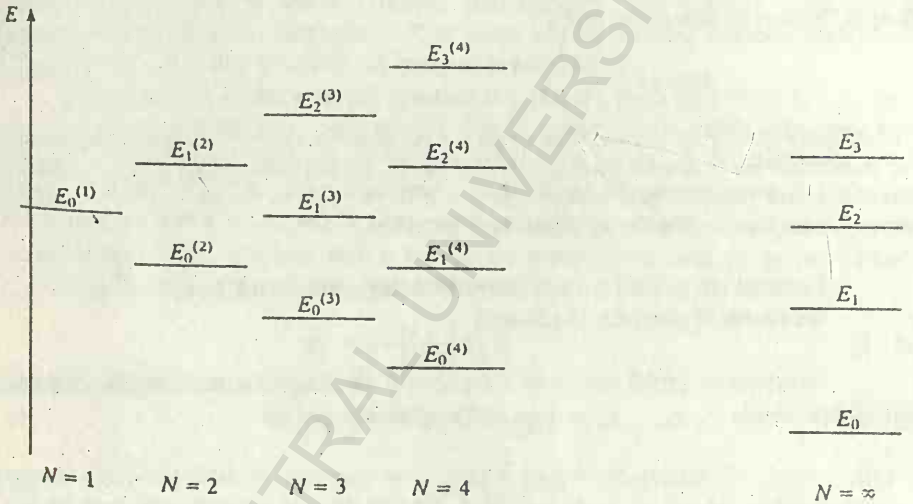


Fig.8.3 Ilustrarea teoremei Hylleraas-Undheim. Valorile proprii aproximative ale energiei date de metoda variaţională Rayleigh-Ritz cu funcţii de probă liniare sunt prezentate pentru valori diferite ale lui N. Fiecare rădăcină a determinantului ecuaţiei [8.168] este o limită superioară a valorii proprii exacte corespunzătoare E_i. Dacă N creşte cu o unitate, "noile" $(N+1)$ rădăcini $E_0^{(N+1)}$, $E_1^{(N+1)},\ldots,E_N^{(N+1)}$ ale ecuaţiei cu determinant sunt separate prin "vechile" rădăcini $E_0^{(N)}$, $E_1^{(N)},\ldots,$ $E_{N-1}^{(N)}$.

Fie $E_0^{(N)}$, $E_1^{(N)},\ldots, E_{N-1}^{(N)}$ cele N rădăcini ale acestei ecuaţii, aranjate în ordine crescătoare, exponentul (N) indicând că avem de a face cu un determinant $N\times N$. În virtutea principiului de minim [8.145], rădăcina cea mai joasă $E_0^{(N)}$ va fi clar o limită superioară a energiei stării fundamentale E_0. Înlocuind valoarea lui $E_0^{(N)}$ în sistemul de ecuaţii [8.167] şi exprimând coeficienţii c_n prin unul dintre ei (de exemplu, c_1, care poate fi ales arbitrar, deoarece $E[\phi]$ nu depinde de normarea lui ϕ), obţinem aproximaţia variaţională "optimă" ϕ_0 corespunzătoare funcţiei de undă ψ_0 a stării fundamentale. Se

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

poate arăta prin inducţie că şi celelalte rădăcini $E_i^{(N)}$ (cu $i = 1, 2, ..., N-1$) ale ecuaţiei [8.168] sunt limite superioare ale energiilor stărilor excitate succesive ale lui H. Funcţiile de undă variaţionale "optime" corespunzătoare ϕ_i ($i = 1, 2, ..., N-1$) se obţin în acelaşi mod ca ϕ_0, adică prin înlocuirea lui $E_i^{(N)}$ în [8.167] şi exprimarea coeficienţilor c_n în funcţie de unul dintre ei. Dintr-o proprietate generală a ecuaţiilor omogene rezultă că funcţiile $\phi_1, \phi_2, ..., \phi_{N-1}$ sunt reciproc ortogonale. De altfel, dacă construim o nouă funcţie de probă $\hat{\phi}$ conţinând o funcţie de bază suplimentară χ_{N+1}, şi anume

$$\hat{\phi} = \sum_{n=1}^{N+1} c_n \chi_n \qquad [8.169]$$

se poate demonstra (vezi Problema 8.19) că "noile" (N+1) rădăcini $E_0^{(N+1)}, E_1^{(N+1)}, ..., E_N^{(N+1)}$ ale determinantului ecuaţiei [8.168] sunt separate prin "vechile" rădăcini. Această proprietate, ilustrată în Fig.8.3, este cunoscută ca *teorema Hylleraas-Undheim*.

Să presupunem că hamiltonianul H comută cu un operator hermitic A. În acest caz, am arătat mai sus că problema variaţională originală poate fi împărţită în probleme de calcul variaţional separate, câte una pentru fiecare valoare proprie a operatorului A. Astfel, discuţia anterioară poate fi aplicată pe rând la fiecare din aceste probleme de calcul variaţional. În particular, dacă funcţia de probă [8.163] a fost construită din funcţiile proprii corespunzătoare unei valori proprii date de α a lui A, cele N rădăcini $E_0^{(N)}, E_1^{(N)}, ..., E_{N-1}^{(N)}$ ale ecuaţiei [8.168] vor da limite superioare primelor N nivele de energie asociate cu această valoare proprie α, ordonate într-o ordine crescătoare. De exemplu revenind încă o dată la problema unei particule într-o groapă dreptunghiulară infinită unidimensională [4.86], observăm că pentru $-a \le x \le a$, funcţia de probă [8.147] poate fi rescrisă sub forma

$$\phi = c_1\chi_1 + c_2\chi_2 \qquad [8.170]$$

unde χ_1 şi χ_2 sunt funcţii *pare* date de $\chi_1 = a^2 - x^2$ şi, respectiv, de $\chi_2 = x^2(a^2 - x^2)$, $c_1 = 1$ (reamintim că unul dintre coeficienţi poate fi ales întotdeauna arbitrar) şi c_2 este parametrul variaţional c al ecuaţiei [8.147]. Ecuaţia [8.168] cu determinant 2×2, corespunzătoare funcţiei de probă [8.170], se rezolvă imediat, dând două valori ale energiei, notate în [8.153] prin $E(c^{(1)})$ şi, respectiv, $E(c^{(2)})$. Valoarea cea mai joasă, $E(c^{(1)})$, reprezintă, evident, o limită superioară a energiei stării fundamentale, E_0, aşa cum s-a văzut. În conformitate cu discuţia anterioară, a doua valoare a energiei, $E(c^{(2)})$, trebuie să dea o limită superioară pentru următorul nivel de energie corespunzător unei funcţii proprii *pare*, şi anume al doilea nivel excitat al sistemului. Comparând $E(c^{(2)})$ cu valoarea exactă a acestui nivel (care se obţine luând $n = 3$ în [4.95]), rezultă concluzia menţionată. De asemenea, remarcăm că funcţia variaţională $\phi(c^{(2)}, x)$, ca şi funcţia de undă exactă corespunzătoare $\psi_{n=3}(x)$, are două noduri în domeniul $-a < x < a$, localizate în interiorul gropii dreptunghiulare infinite.

8.4 APROXIMAŢIA WKB

Vom încheia acest capitol cu o discuţie despre o metodă de aproximare care poate fi utilizată atunci când energia potenţială este o funcţie slab variabilă de poziţie. Metoda pe care o vom studia se numeşte *aproximaţia WKB*, după numele G. Wentzel, H.A. Kramers şi L. Brillouin care au introdus-o independent în mecanica cuantică în

1926 [3]. Această metodă se poate aplica direct numai în problemele unidimensionale (evident, şi în problemele cu dimensionalitate mai mare, care pot fi reduse la rezolvarea unei ecuaţii Schrödinger unidimensionale). Prin urmare, ne vom concentra atenţia asupra mişcării unidimensionale a unei particule de masă m într-un potenţial $V(x)$, ecuaţia Schrödinger atemporală corespunzătoare fiind (vezi [4.3])

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2\psi(x)}{\mathrm{d}x^2}+V(x)\psi(x)=E\psi(x). \qquad [8.171]$$

Dacă potenţialul ar fi constant, $V(x)=V_0$, soluţiile ecuaţiei [8.171] ar fi putut fi scrise sub forma unor combinaţii liniare de unde plane

$$\psi(x)=A\exp\left(\pm\frac{\mathrm{i}}{\hbar}p_0x\right) \qquad [8.172]$$

unde

$$p_0=[2m(E-V_0)]^{1/2} \qquad [8.173]$$

şi A este o constantă. Faptul că potenţialul este "slab variabil" înseamnă că $V(x)$ se schimbă doar puţin în lungimea de undă de Broglie

$$\lambda(x)=\frac{h}{p(x)} \qquad [8.174]$$

asociată particulei (având o energie $E > V$) din acest potenţial, unde

$$p(x)=\{2m[E-V(x)]\}^{1/2} \qquad [8.175]$$

este impulsul clasic în punctul x. Acum, în limita clasică, lungimea de undă de Broglie λ tinde spre zero; prin urmare, variaţia slabă a potenţialului implică faptul că avem de a face cu o situaţie cuasi-clasică, astfel încât metoda WKB se mai numeşte şi *aproximaţia semiclasică*.

Rezultatul [8.172], obţinut pentru potenţiale constante, sugerează faptul că, în cazul potenţialelor slab variabile, ar trebui căutate soluţii ale ecuaţiei Schrödinger [8.171] de forma

$$\psi(x)=A\exp\left[\frac{\mathrm{i}}{\hbar}S(x)\right]. \qquad [8.176]$$

Înlocuind [8.176] în [8.171], pentru $S(x)$ obţinem ecuaţia

$$-\frac{\mathrm{i}\hbar}{2m}\frac{\mathrm{d}^2S(x)}{\mathrm{d}x^2}+\frac{1}{2m}\left[\frac{\mathrm{d}S(x)}{\mathrm{d}x}\right]^2+V(x)-E=0 \qquad [8.177]$$

Până aici, nu s-a făcut nici o aproximaţie, această ecuaţie fiind strict echivalentă cu ecuaţia Schrödinger originală [8.171]. Din păcate, ecuaţia [8.177] este o ecuaţie neliniară şi, în fapt, mult mai complicată decât [8.171]. Prin urmare, trebuie să încercăm să rezolvăm aproximativ ecuaţia [8.177]. Să remarcăm mai întâi că dacă potenţialul este constant, atunci $S(x)=\pm p_0x$ (vezi [8.172] şi primul termen din stânga lui [8.177] se anulează. De altfel, acest termen este proporţional cu $\hbar$ şi, deci, se anulează la limita clasică ($\hbar\to 0$). Aceasta sugerează tratarea lui $\hbar$ ca un parametru mic şi dezvoltarea funcţiei $S(x)$ într-o serie de puteri

[3] Tehnicile matematice necesare, cu privire la soluţiile asimptotice ale ecuaţiilor diferenţiale, au fost dezvoltate mult anterior, în particular de către J.Liouville, G.Stokes, Lord Rayleigh şi H.Jeffreys.

$$S(x) = S_0(x) + \hbar S_1(x) + \frac{\hbar^2}{2} S_2(x) + \ldots \qquad [8.178]$$

Introducând dezvoltarea [8.178] în [8.177] şi egalând cu zero separat coeficienţii fiecărei puteri ai lui $\hbar$, obţinem setul de ecuaţii

$$\frac{1}{2m}\left[\frac{dS_0(x)}{dr}\right]^2 + V(x) - E = 0 \qquad [8.179a]$$

$$\frac{dS_0(x)}{dx}\frac{dS_1(x)}{dx} - \frac{i}{\hbar^2}\frac{d^2S_0(x)}{dx^2} = 0 \qquad [8.179b]$$

$$\frac{dS_0(x)}{dx}\frac{dS_2(x)}{dx} + \left[\frac{dS_1(x)}{dx}\right]^2 - i\frac{d^2S_1(x)}{dx^2} = 0 \qquad [8.179c]$$

[...etc]

care trebuie rezolvate succesiv pentru a găsi $S_0(x)$, $S_1(x)$, $S_2(x)$ ş.a.m.d. După cum vom vedea, metoda WKB dă primii *doi* termeni [4] din dezvoltarea [8.178].

Să începem prin a rezolva ecuaţia [8.179]. Presupunând mai întâi că $E > V(x)$, astfel încât ne aflăm în regiunea clasic permisă a energiei cinetice pozitive, găsim că

$$S_0(x) = \pm\int^x p(x')\,dx' \qquad [8.180]$$

unde $p(x)$ este impulsul clasic dat de [8.175], omiţându-se o constantă de integrare arbitrară (care poate fi înglobată în coeficientul A din dreapta lui [8.176]). Expresia de mai sus pentru $S_0(x)$ reprezintă clar limita clasică a lui $S(x)$. Folosind acest rezultat în ecuaţia [8.179b], se găseşte că funcţia $S_1(x)$ este

$$S_1(x) = \frac{i}{2}\log p(x) \qquad [8.181]$$

unde, s-a omis din nou o constantă de integrare arbitrară. Mai departe, folosind expresia anterioară pentru $S_0(x)$ şi $S_1(x)$ în [8.179c], avem

$$S_2(x) = \frac{1}{2}m[p(x)]^{-3}\frac{dV(x)}{dx} - \frac{1}{4}m^2\int^x [p(x')]^{-5}\left[\frac{dV(x')}{dx'}\right]^2 dx'. \qquad [8.182]$$

Din această expresie şi din cea a lui $p(x)$ (vezi [8.175]), este evident faptul că S_2 va fi mic atunci când $dV(x)/dx$ este mic şi cu condiţia ca $E - V$ să nu fie prea aproape de zero. În plus, dacă toate derivatele de ordin superior ale lui $V(x)$ sunt mici, se poate verifica că S_3, S_4,... vor fi şi ele mici. Să observăm că în cazul unui potenţial constant, $S_0 = \pm p_0 x$ (până la o constantă aditivă nesemnificativă) şi S_1, S_2,... sunt toate zero.

Aceste consideraţii arată că dacă $V(x)$ este o funcţie slab variabilă de poziţie, cu condiţia ca E-V să nu fie prea mic, se pot reţine doar primii doi termeni din dreapta dezvoltării [8.178]. Folosind [8.180] şi [8.181], obţinem *aproximaţia WKB* a funcţiei de undă [8.176] într-o regiune clasic permisă, şi anume

[4] Se poate arăta că seria [8.178] nu este convergentă, ci este o *dezvoltare asimptotică* pentru funcţia $S(x)$. Drept rezultat, cea mai bună aproximaţie a lui $S(x)$ se obţine prin păstrarea unui număr finit de termeni din dreapta lui [8.178].

$$\psi(x) = A[p(x)]^{-1/2} \exp\left[\pm\frac{i}{\hbar}\int^{x} p(x')\,dx'\right], \qquad E > V. \tag{8.183}$$

Evident, soluţia generală WKB în această regiune este o combinaţie liniară de astfel de soluţii. Aceasta înseamnă,

$$\psi(x) = [p(x)]^{-1/2}\left\{A\exp\left[\frac{i}{\hbar}\int^{x} p(x')\,dx'\right] + \right.$$
$$\left. + B\exp\left[-\frac{i}{\hbar}\int^{x} p(x')\,dx'\right]\right\}, \qquad E > V. \tag{8.184}$$

unde A şi B sunt constante arbitrare. Prima exponenţială corespunde unei unde deplasându-se în direcţia pozitivă, a doua exponenţială, unei unde deplasându-se în direcţie opusă. De asemenea, remarcăm că dacă potenţialul este constant ($V = V_0$), aceste exponenţiale se reduc la undele plane $\exp(ip_0x/\hbar)$ şi, respectiv, $\exp(-ip_0x/\hbar)$, unde p_0 este dat de [8.173].

Un criteriu de validitate pentru aproximaţia WKB poate fi obţinut, impunând condiţia ca contribuţia la funcţia de undă [8.176], provenind de la al treilea termen din dreapta lui [8.178], să fie neglijabilă. Acest lucru se întâmplă dacă

$$\left|(\hbar/2)S_2(x)\right| \ll 1. \tag{8.185}$$

Folosind expresia [8.182] pentru $S_2(x)$ şi ţinând seama că ambii termeni din dreapta lui [8.182] au acelaşi ordin de mărime, putem rescrie condiţia [8.185] mult mai explicit, sub forma

$$\left|\frac{\hbar m\,dV(x)/dx}{[2m(E-V(x))]^{3/2}}\right| \ll 1 \tag{8.186}$$

unde pentru $p(x)$ am utilizat expresia [8.175]. Acest criteriu este satisfăcut atunci când energia potenţială variază suficient de lent şi cu condiţia ca energia cinetică $E - V$ să fie suficient de mare. O modalitate alternativă de scriere a condiţiei [8.186] este

$$\left|\frac{\hbar}{[p(x)]^2}\frac{dp(x)}{dx}\right| = \left|\frac{1}{p(x)}\frac{dp(x)}{dx}\lambda\!\!\!^{-}(x)\right| \ll 1 \tag{8.187}$$

unde $\lambda\!\!\!^{-}(x) = \hbar/p(x) = \lambda(x)/2\pi$ reprezintă lungimea de undă de Broglie redusă a particulei. Inegalitatea [8.187] semnifică faptul că variaţia relativă a impulsului trebuie să fie mică într-o lungime de undă. Cu alte cuvinte, potenţialul trebuie să se modifice atât de lent, încât impulsul particulei să fie aproape constant pe câteva lungimi de undă. Remarcăm faptul că această condiţie [8.187] se mai poate scrie şi sub forma

$$\left|\frac{d\lambda\!\!\!^{-}(x)}{dx}\right| \ll 1. \tag{8.188}$$

Acum, $\delta\lambda\!\!\!^{-} = (d\lambda\!\!\!^{-}/dx)\delta x$ reprezintă modificarea apărută în lungimea de undă redusă $\lambda\!\!\!^{-}$, pe distanţa δx. Punând $\delta x = \lambda\!\!\!^{-}$, observăm că [8.188] este echivalent cu

$$\left|\delta\lambda\!\!\!^{-}(x)\right| = \left|\frac{d\lambda\!\!\!^{-}(x)}{dx}\lambda\!\!\!^{-}(x)\right| \ll \lambda\!\!\!^{-}(x) \tag{8.189}$$

care arată că $\lambda\!\!\!^{-}$ trebuie să varieze doar cu o mică fracţie din valoarea sa pe o distanţă de ordinul lui $\lambda\!\!\!^{-}$. Această condiţie este bine cunoscută în optica ondulatorie ca o condiţie ce

trebuie satisfăcută dacă propagarea undelor într-un mediu de indice de refracţie variabil se face fără producerea unei reflexii semnificative.

Până acum am considerat numai regiunile clasic permise pentru care $E > V$. Cu toate acestea, putem obţine la fel de bine aproximaţia WKB pentru o funcţie de undă [8.176] în regiuni clasic interzise ale energiei negative ($E < V$), unde $p(x)$ devine pur imaginar (vezi [8.175]). În acest caz, rezolvând ecuaţiile [8.179a] şi [8.179b], obţinem soluţiile WKB

$$\psi(x) = A\left|p(x)\right|^{-1/2} \exp\left[\pm\frac{1}{\hbar}\int^{x}\left|p(x')\right|\mathrm{d}x'\right], \qquad E < V \tag{8.190}$$

unde A este o constantă. Soluţia generală WKB pentru $E < V$ este o combinaţie liniară de asemenea soluţii, şi anume

$$\psi(x) = \left|p(x)\right|^{-1/2}\left\{C\exp\left[-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\int^{x}\left|p(x')\right|\mathrm{d}x'\right] + D\exp\left[\frac{1}{\hbar}\int^{x}\left|p(x')\right|\mathrm{d}x'\right]\right\}, \qquad E < V \tag{8.191}$$

unde C şi D sunt constante arbitrare . Aceste soluţii WKB reprezintă o bună aproximaţie, cu condiţia să fie satisfăcut criteriul [8.186], ceea ce impune ca $V(x)$ să varieze suficient de lent, iar $V - E$ să fie suficient de mare.

Formulele de legătură

Din [8.186] este evident faptul că aproximaţia WKB încetează să fie valabil în vecinătatea *punctului de întoarcere clasic*, pentru care $E = V$. Prin urmare cele două feluri de funcţii de undă WKB [8.184] şi [8.191] pe care le-am obţinut sunt valabile "asimptotic", deoarece ele pot fi utilizate doar departe de cel mai apropiat punct de întoarcere. Cum funcţia de undă este continuă şi netedă pentru orice x, ar trebui să fie posibilă obţinerea unei *formule de legătură* care să permită racordarea celor două tipuri de soluţii WKB prin punctul de întoarcere. Această interpolare se bazează pe faptul că ecuaţia Schrödinger originală [8.171] poate fi uşor modificată pentru a putea scrie o soluţie "exactă" şi în apropierea punctului de întoarcere. Întrucât aceasta este mai degrabă o chestiune tehnică, vom cita aici direct principalele rezultate, lăsând discuţia în detaliu pentru Anexa B.

Bariera la stânga

Să începem prin considerarea cazului în care $V(x)$ este o barieră la stânga (vezi fig.8.4), cu $V(x_1) = E$, $V(x) > E$ pentru $x < x_1$ şi $V(x) < E$ pentru $x > x_1$. Regiunea $x > x_1$ (în dreapta punctului clasic de întoarcere $x = x_1$) este o regiune clasic accesibilă, unde $p(x)$ este real. În această regiune, soluţia generală WKB este dată de [8.184]. Alegând x_1 ca limita inferioară a integralelor din [8.184], soluţia generală WKB poate fi scrisă ca

$$\psi(x) = \left|p(x)\right|^{-1/2}\left\{A\exp\left[\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\int_{x_1}^{x}\left|p(x')\right|\mathrm{d}x'\right] + B\exp\left[-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\int_{x_1}^{x}\left|p(x')\right|\mathrm{d}x'\right]\right\}, \qquad x > x_1 \tag{8.192}$$

Pe de altă parte, în regiunea clasic interzisă $x < x_1$, unde $p(x)$ este pur imaginar, soluţia generală WKB este dată de [8.191], prin

$$\psi(x) = |p(x)|^{-1/2}\left\{C\exp\left[-\frac{1}{\hbar}\int_{x_1}^{x}|p(x')|\,dx'\right] + \right.$$
$$\left. + D\exp\left[\frac{1}{\hbar}\int_{x_1}^{x}|p(x')|\,dx'\right]\right\}, \qquad x < x_1 \qquad [8.193]$$

unde x_1 a fost ales din nou ca limita inferioară de integrare, astfel încât integralele din [8.193] sunt negative. Amintim că atât [8.192], cât şi [8.193] sunt soluţii "asimptotice" care sunt aproximaţii bune ale soluţiei adevărate doar dacă x nu este prea apropiat de punctul x_1 în discuţie. Acum, vom utiliza rezultatele din Anexa B pentru a "racorda" soluţiile WKB [8.192] şi [8.193] prin punctul de întoarcere clasic.

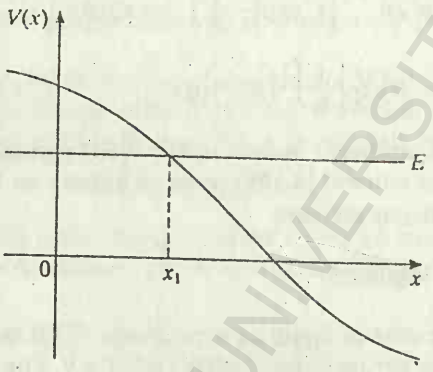


Fig.8.4 O barieră la stânga. Punctul x_1 este un punct de întoarcere clasic, astfel încât $V(x_1) = E$. Pentru $x<x_1$ avem $V(x) > V$, iar pentru $x > x_1$ avem $V(x) < E$.

Să considerăm mai întâi cazul pentru care soluţia aproximativă [8.193] este o exponenţială descrescătoare pentru $x \to 0$, astfel încât $C = 0$. Din Anexa B, găsim atunci că $A = B = D\exp(i\pi/4)$. Punând pretutindeni constanta de normare arbitrară egală cu unu, formula de legătură poate fi exprimată sub forma

$$|p(x)|^{-1/2}\exp\left[\frac{1}{\hbar}\int_{x_1}^{x}|p(x')|\,dx'\right] \to 2\left[p(x)\right]^{-1/2}\cos\left[\frac{1}{\hbar}\int_{x_1}^{x}p(x')\,dx' - \frac{\pi}{4}\right] \qquad [8.194]$$

unde, expresia din stânga este adevărată pentru $x < x_1$, iar expresia din dreapta pentru $x > x_1$, cu condiţia ca x să nu fie prea aproape de x_1.

Cu toate că funcţia de undă [8.193] nu poate creşte indefinit când $x \to -\infty$, este totuşi deosebit de util să considerăm cazul în care aceasta creşte exponenţial, când x revine dinspre stânga punctului de întoarcere. În acest caz, formula adecvata de legătură este

$$-|p(x)|^{-1/2}\exp\left[-\frac{1}{\hbar}\int_{x_1}^{x}|p(x')|\,dx'\right] \leftarrow \left[p(x)\right]^{-1/2}\sin\left[\frac{1}{\hbar}\int_{x_1}^{x}p(x')\,dx' - \frac{\pi}{4}\right] \qquad [8.195]$$

unde, din nou, membrul stâng este valabil în regiunea $x < x_1$ iar membrul drept în regiunea $x > x_1$, suficient de departe de punctul x_1.

Este important de subliniat faptul că formulele de legătură ca cele [8.194] şi [8.195] pot fi folosite doar în direcţia indicată de săgeţi (vezi Anexa B). De exemplu, dacă ştim că soluţia este exponenţial descrescătoare departe în stânga punctului x_1, atunci

suntem îndreptăţiţi să deducem din [8.194] că în dreapta punctului x_1, suficient de departe de acesta, ar trebui să utilizăm soluţia cosinus. Cu toate acestea, ştiind că soluţia exactă este reprezentată aproximativ printr-o exponenţială crescătoare, când x revine către punctul x_1 dinspre stânga, nu putem utiliza [8.195] pentru a deduce că pentru $x > x_1$ ar trebui utilizată soluţia sinus. Şi aceasta, deoarece o contribuţie mică a soluţiei exponenţial descrescătoare în regiunea $x < x_1$ ar putea fi neglijabilă acolo, dar ea conduce la o contribuţie apreciabilă a soluţiei cosinus în regiunea $x > x_1$. Similar, dacă soluţia exactă este aproximată prin funcţia cosinus pentru $x > x_1$, nu putem infera faptul că pentru $x < x_1$ soluţia este exponenţial descrescătoare, deoarece o contribuţie mică a soluţiei sinus ar produce o componentă exponenţial crescătoare pentru $x < x_1$, care ar domina soluţia pentru cazul în care x este suficient de departe în stânga lui x_1. În consecinţă, dacă ştim că soluţia suficient de departe în dreapta lui x_1 este oscilatorie şi de forma generală

$$\psi(x) = [\,p(x)\,]^{-1/2} \sin\left[\frac{1}{\hbar}\int_{x_1}^{x} p(x')\,dx' - \frac{\pi}{4}\right], \qquad x > x_1 \qquad [8.196]$$

unde δ este o fază dată, atunci suficient de departe în stânga lui x_1 soluţia trebuie să fie dată de exponenţiala crescătoare

$$\psi(x) = -[\,p(x)\,]^{-1/2} \cos\delta \exp\left[-\frac{1}{\hbar}\int_{x_1}^{x} p(x')\,dx' - \frac{\pi}{4}\right], \qquad x < x_1 \qquad [8.197]$$

Cazuri excepţionale apar atunci când

$$\delta = (2n+1)\frac{\pi}{2}, \qquad n = 0,1,2,\ldots \qquad [8.198]$$

pentru care forma asimptotică din stânga lui x_1 este o exponenţială descrescătoare. Ar trebui subliniat încă o dată faptul că legătura este dinspre [8.196] către [8.197] şi că cunoaşterea soluţiei asimptotice [8.197] exponenţial crescătoare pentru $x < x_1$, nu ne permite să deducem soluţia asimptotică [8.196], pentru $x > x_1$.

Bariera la dreapta

Să considerăm acum bariera la dreapta, ca aceea din fig.8.5, cu punctul clasic de întoarcere în $x = x_2$. În acest caz, $p(x)$ este real pentru $x < x_1$ şi pur imaginar pentru $x > x_2$.

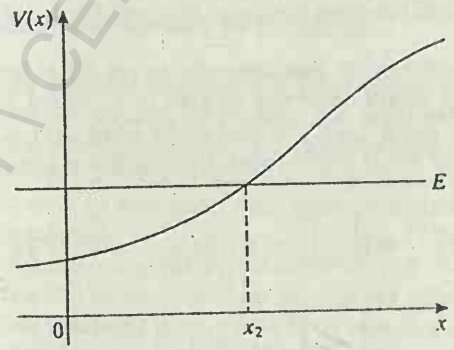


Fig.8.5 O barieră la dreapta. Punctul x_2 este un punct de întoarcere clasic, astfel încât $V(x) = E$. Pentru $x < x_2$ avem $V(x) < E$, iar pentru $x > x_2$, avem $V(x) > E$.

Formulele adecvate de legătură sunt date de

$$2\left[p(x)\right]^{-1/2}\cos\left[-\frac{1}{\hbar}\int_{x_1}^{x}p(x')\,dx'-\frac{\pi}{4}\right]\leftarrow\left|p(x)\right|^{-1/2}\exp\left[-\frac{1}{\hbar}\int_{x_1}^{x}\left|p(x')\right|dx'\right] \qquad [8.199]$$

şi

$$\left[p(x)\right]^{-1/2}\sin\left[-\frac{1}{\hbar}\int_{x_1}^{x}p(x')\,dx'-\frac{\pi}{4}+\delta\right]\rightarrow$$
$$\rightarrow-\left|p(x)\right|^{-1/2}\cos\delta\exp\left[\frac{1}{\hbar}\int_{x_1}^{x}\left|p(x')\right|dx'\right] \qquad [8.200]$$

unde soluţia WKB pentru $x<x_2$ este plasată în membrul stâng, iar cea pentru $x>x_2$ în membrul drept. Încă o dată, săgeţile indică în ce direcţie pot fi făcute legăturile sigure. De asemenea, trebuie observat că [8.200] conduce la o exponenţială descrescătoare pentru $x>x_2$, dacă δ este dat de [8.198].

Nivelele energetice pentru o groapă de potenţial

Ca o primă aplicaţie a aproximaţiei WKB, vom estima energiile stărilor legate pentru un potenţial unidimensional simplu, $V(x)$, ca cel ilustrat în fig.8.6. Pentru fiecare nivel energetic considerat, E, este presupus faptul că există două puncte de întoarcere clasice, în x_1 şi x_2.

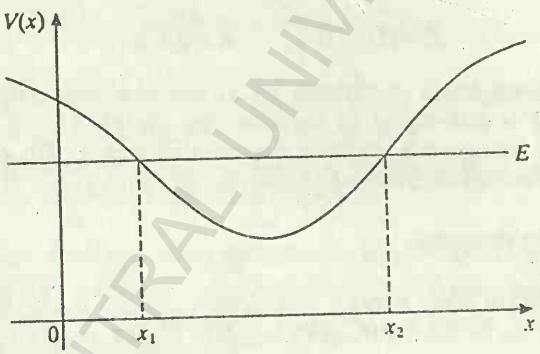


Fig.8.6 O groapă de potenţial unidimensională simplă. Pentru fiecare nivel energetic considerat E, se presupune că există două puncte de întoarcere clasice, x_1 şi x_2, astfel încât $V(x_1)=V(x_2)=E$.

Considerând că punctele sunt suficient de bine separate, se pot folosi formule de legătură pentru bariera la stânga în x_1 şi pentru bariera la dreapta în x_2. Acum, deoarece funcţiile de undă ale stării legate sunt de pătrat integrabil, trebuie să avem $\psi(x)\rightarrow 0$, când $x\rightarrow\pm\infty$. Drept rezultat, avem doar soluţii WKB exponenţial descrescătoare pentru $x<x_1$ şi $x>x_2$, şi anume

$$\psi(x)=C_1\left|p(x)\right|^{-1/2}\exp\left[\frac{1}{\hbar}\int_{x_1}^{x}\left|p(x')\right|dx'\right],\qquad x<x_1 \qquad [8.201]$$

şi

$$\psi(x)=C_2\left|p(x)\right|^{-1/2}\exp\left[-\frac{1}{\hbar}\int_{x_2}^{x}\left|p(x')\right|dx'\right],\qquad x>x_2 \qquad [8.202]$$

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

unde C_1 şi C_2 sunt constante. Deci, în punctul $x = x_1$ trebuie să folosim formula de legătură [8.194], iar în punctul $x = x_2$ formula [8.199]. În interiorul gropii, soluţia WKB trebuie să fie dată de un multiplu al părţii din dreapta a ecuaţiei [8.194], sau de un multiplu al membrului stâng al ecuaţiei [8.199], astfel încât avem

$$N_1 \cos\left[\frac{1}{\hbar}\int_{x_1}^{x} p(x')\,dx' - \frac{\pi}{4}\right] = N_2 \cos\left[-\frac{1}{\hbar}\int_{x_2}^{x} p(x')\,dx' - \frac{\pi}{4}\right] \qquad [8.203]$$

unde N_1 şi N_2 sunt constante. Această condiţie este pe deplin satisfăcută cu condiţia ca

$$\frac{1}{\hbar}\int_{x_1}^{x_2} p(x)\,dx = \left(n + \frac{1}{2}\right)\pi, \qquad n = 0, 1, 2, \ldots \qquad [8.204]$$

şi $N_2 = (-1)^n N_1$. Ecuaţia [8.204] poate fi satisfăcută doar pentru valori discrete ale energiei $E = E_0$, E_1, E_2,..., cu $n = 0, 1, 2,...$, şi acestea reprezintă estimările WKB ale energiilor stărilor legate. De asemenea, din forma soluţiei WKB în interiorul gropii, se observă imediat că n este numărul de noduri al funcţiei de undă WKB dintre cele două puncte de întoarcere clasice.

Este interesant de observat faptul că [8.204] poate fi rescrisă sub forma

$$\oint p\,dx = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar, \qquad n = 0, 1, 2, \ldots \qquad [8.205]$$

unde

$$\oint p\,dx = 2\int_{x_1}^{x_2} p(x)\,dx \qquad [8.206]$$

semnifică integrala impulsului $p(x)$ pe un ciclu complet al mişcării clasice (adică, de la x_1 la x_2 şi înapoi în x_1). Exceptând faptul că în dreapta lui [8.205] apare $(n+1/2)$ şi nu n, această ecuaţie este identică cu condiţia de cuantificare postulată în 1916, pentru un sistem periodic, de către W.Wilson şi A.Sommerfeld în cadrul teoriei cuantice vechi.

Aşa cum am subliniat mai sus, cele două puncte de întoarcere ar trebui, în principiu, să fie bine separate, adică depărtate la o distanţă de cel puţin câteva lungimi de undă. Aplicarea condiţiei [8.204] cere ca n să fie mare, în concordanţă cu faptul că metoda WKB este o aproximaţie semiclasică, valabilă în limita semiclasică a numerelor cuantice mari. Cu toate acestea, în multe situaţii metoda WKB dă rezultate destul de bune chiar pentru n mici. Un caz extrem este acela al oscilatorului liniar armonic (v.Problema 8.20), pentru care aproximaţia WKB furnizează de fapt spectrul energetic exact.

Tunelarea unei bariere de potenţial

O a doua aplicaţie interesantă a aproximaţiei WKB este oferită de tunelarea unei bariere de potenţial. Această problemă a fost rezolvată în Secţiunea 4.4, pentru cazul special al unei bariere dreptunghiulare. Totuşi, când bariera are o formă mai complicată, ecuaţia Schrödinger nu mai poate fi rezolvată, în general, exact, ci trebuie folosite metode de aproximare. În cele ce urmează, vom arăta că metoda WKB este adesea potrivită pentru o astfel de problemă.

Să considerăm o barieră de potenţial $V(x)$ ca aceea reprezentată în fig.8.7. Se presupune că un fascicul de particule este incident din stânga barierei, cu o energie E mai mică decât V_0 (vârful barierei) şi că există două puncte de întoarcere, în $x = x_1$ şi $x = x_2$. Conform fig.8.7, vom nota cu 1, 2 şi 3 regiunile corespunzătoare pentru $x < x_2$, $x_2 < x < x_1$ şi, respectiv, $x > x_1$. O parte dintre particule sunt reflectate către regiunea 1, altele sunt

transmise şi trec către dreapta, în regiunea 3. În această regiune, în aproximaţia WKB, funcţia de undă transmisă este dată de

$$\psi_3(x) = A\left[p(x)\right]^{-1/2} \exp\left[\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\int_{x_1}^{x} p(x')\,\mathrm{d}x' - \mathrm{i}\frac{\pi}{4}\right], \qquad x > x_1 \qquad [8.207]$$

unde factorul $\exp(-\mathrm{i}\pi/4)$, care, evident, ar putea fi inclus în constanta A, a fost explicitat pentru a uşura aplicarea formulelor de legătură. Din aceeaşi raţiune, exprimăm [8.207] prin funcţiile cosinus şi sinus, adică

$$\psi_3(x) = A\left[p(x)\right]^{-1/2}\left\{\cos\left[\frac{1}{\hbar}\int_{x_1}^{x} p(x')\,\mathrm{d}x' - \frac{\pi}{4}\right] + \right.$$
$$\left. + \mathrm{i}\sin\left[+\frac{1}{\hbar}\int_{x_1}^{x} p(x')\,\mathrm{d}x' - \frac{\pi}{4}\right]\right\}, \qquad x > x_1 . \qquad [8.208]$$

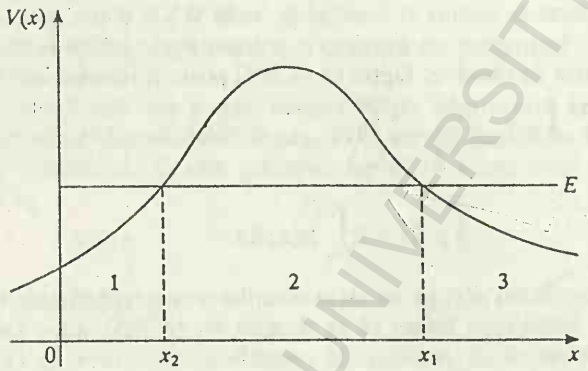


Fig.8.7 O barieră de potenţial unidimensională. Energia E a particulelor incidente se presupune a fi mai mică decât vârful barierei. x_1 şi x_2, sunt presupuse două puncte de întoarcere clasice, astfel încât $V(x_1) = V(x_2) = E$. Regiunile corespunzătoare domeniilor $x < x_2$, $x_2 < x < x_1$ şi $x > x_1$ sunt notate prin 1, 2 şi 3.

Utilizând formulele de legătură pentru cazul unei barierei la stânga, găsim că funcţia de undă de legătură, de formă exponenţială, în regiunea 2, este dată de

$$\psi_2(x) = -\mathrm{i}\,A\left|p(x)\right|^{-1/2} \exp\left[\frac{1}{\hbar}\int_{x_1}^{x}\left|p(x')\right|\mathrm{d}x'\right], \qquad x_2 < x < x_1. \qquad [8.209]$$

În obţinerea acestei formule, am utilizat faptul că pe măsură ce x revine spre stânga punctului x_1, semnificativă este doar funcţia exponenţial crescătoare. Pentru $x > x_2$, este convenabil să rescriem [8.209] sub forma unei exponenţiale descrescătoare, şi anume

$$\psi_2(x) = -\mathrm{i}\,A\,\mathrm{e}^{\Lambda}\left|p(x)\right|^{-1/2} \exp\left[-\frac{1}{\hbar}\int_{x_1}^{x}\left|p(x')\right|\mathrm{d}x'\right], \qquad x_2 < x < x_1. \qquad [8.210]$$

unde

$$\Lambda = \frac{1}{\hbar}\int_{x_2}^{x_1}\left|p(x)\right|\mathrm{d}x = \frac{1}{\hbar}\int_{x_2}^{x_1}\left\{2m[V(x) - E]\right\}^{1/2}\mathrm{d}x. \qquad [8.211]$$

Pentru a găsi funcţia de undă aproximativă, în regiunea 1, aplicăm lui [8.210] formula de legătură [8.199], pentru cazul barierei la dreapta. Aceasta dă funcţia de undă oscilatorie cu care se face legătura

$$\psi_1(x) = -2iA\left[p(x)\right]^{-1/2} e^{\Lambda} \cos\left[-\frac{1}{\hbar}\int_{x_2}^{\Lambda} p(x')\,dx' - \frac{\pi}{4}\right] =$$

$$= -iA\left[p(x)\right]^{-1/2} e^{\Lambda}\left\{\exp\left[i\left(\frac{1}{\hbar}\int_{x_2}^{x} p(x')\,dx' + \frac{\pi}{4}\right)\right] + \right. \qquad [8.212]$$

$$\left. + \exp\left[-i\left(\frac{1}{\hbar}\int_{x_2}^{x} p(x')\,dx' + \frac{\pi}{4}\right)\right]\right\}, \qquad x < x_2.$$

Primul termen din acoladă reprezintă o undă care se propagă spre dreapta, deci corespunde undei incidente, în timp ce al doilea termen corespunde undei reflectate, propagându-se spre stânga.

Aşa cum am văzut în Cap. 4, *coeficientul de transmisie* T reprezintă raportul dintre intensitatea densităţii curentului de probabilitate transmis şi cea a densităţii curentului de probabilitate incident. Primul este produsul dintre intensitatea transmisă înmulţită cu viteza după transmisie, în timp ce ultimul este intensitatea incidentă înmulţită cu viteza particulelor incidente. Deoarece raportul vitezelor este egal cu raportul impulsurilor corespunzătoare, din [8.207] şi [8.212] găsim că aproximaţia WKB dă coeficientul de transmisie

$$T = e^{-2\Lambda} = \exp\left[-\frac{2}{\hbar}\int_{x_2}^{x_1}\{2m[V(x) - E]\}^{1/2}\,dx\right]. \qquad [8.213]$$

Ne amintim că această metodă de calcul este justificată doar dacă $V(x)$ este lent variabil. De altfel, punctele x_1 şi x_2 trebuie să fie suficient de bine separate, astfel încât bariera să aibă grosimea $(x_1 - x_2)$ de cel puţin câteva lungimi de undă. Ca urmare, cantitatea Λ trebuie să fie mare, ceea ce revine la a spune că T este foarte mic. *Coeficientul de reflexie*, $R = 1 - T$, calculat din [4.69] (care exprimă conservarea fluxului de probabilitate) este, deci, foarte apropiat de unitate. Acest lucru este consistent cu valoarea WKB, $R = 1$, obţinută direct din [8.212], notând că undele incidente şi reflectate cu aceeaşi intensitate.

De asemenea, este interesant să comparăm coeficientul de transmisie în aproximaţia WKB, [8.213], obţinut pentru o barieră largă şi netedă, de înălţime variabilă, cu rezultatul [4.83] dedus în secţiunea 4.4. pentru o barieră dreptunghiulară largă, de înălţime V_0 şi lăţime a. Din [8.213], avem

$$\log T = -\frac{2}{\hbar}\int_{x_2}^{x_1}\{2m[V(x) - E]\}^{1/2}\,dx \qquad [8.214]$$

în timp ce ecuaţia [4.83] conduce la

$$\log T = \log\frac{16E(V_0 - E)}{V_0^2} - 2\kappa a \qquad [8.215]$$

unde $\kappa = [2m\,(V_0 - E)]^{1/2}/\hbar$. Deoarece al doilea termen din dreapta lui [8.215] domină pe primul pentru o barieră largă, ecuaţia [8.215] se reduce, aproximativ, la

$$\log T \cong -\frac{2}{\hbar}[2m\,(V_0 - E)]^{1/2} a \qquad [8.216]$$

şi observăm că expresia WKB, [8.214], reprezintă generalizarea naturală a rezultatului [8.216], pentru o barieră a cărei înălţime este variabilă.

Emisia rece a electronilor dintr-un metal

Ca un prim exemplu de aplicare a rezultatului nostru WKB, [8.213], pentru coeficientul de transmisie, vom considera emisia la rece a electronilor dintr-un metal.

Electronii, în metal, sunt legaţi printr-un potenţial care, aşa cum este prezentat în fig.8.8(*a*), poate fi descris într-o primă aproximaţie print-o cutie de înălţime finită. Deoarece această cutie este largă, nivelele energetice sunt foarte dense. Cu toate acestea, aşa cum vom vedea în cap.10, când metalul se găseşte în stare fundamentală (la temperatura absolută $T = 0$), toate nivelele energetice din groapă sunt completate până la o anumită energie, numită *energia Fermi*, E_F, fiecare nivel energetic dat fiind ocupat de maximum doi electroni [5]. Când temperatura creşte, o parte din aceşti electroni sunt excitaţi pe nivele energetice superioare, dar, chiar şi la temperatura camerei, numărul acestor electroni este mic şi aici va fi neglijat. Diferenţa dintre vârful gropii (V_0) şi energia Fermi E_F este energia minimă necesară unui electron pentru a părăsi metalul şi este numit *lucrul de extracţie* W, introdus în Secţiunea 1.2, în cadrul discuţiei noastre despre efectul fotoelectric.

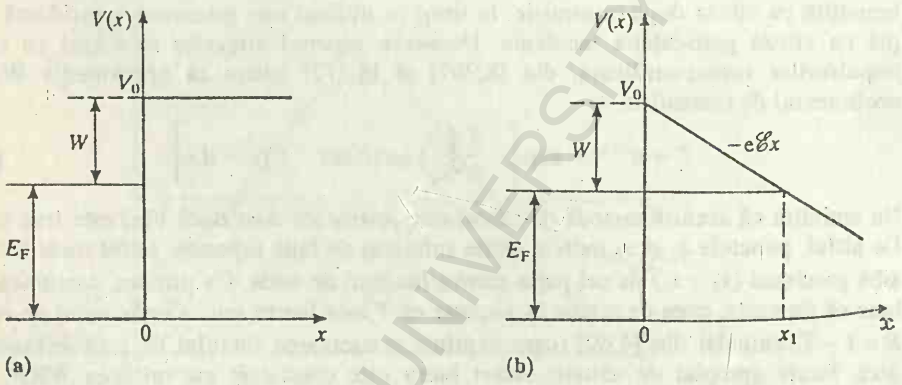


Fig.8.8 (*a*) Reprezentarea simplificată a funcţiei potenţialului de legătură (linie continuă) a electronilor într-un metal. Energia E_F este energia Fermi, iar $W = V_0 - E_F$ este lucrul de extracţie. (*b*) Funcţia potenţial modificată prin aplicarea unui câmp electric exterior $\mathscr{E}$. Punctul de întoarcere clasic x_1 este astfel încât $x_1 = W / e\mathscr{E}$.

Să presupunem acum că metalul este supus acţiunii unui câmp electric constant, de intensitate $\mathscr{E}$. În acest caz, funcţia potenţial va avea forma reprezentată în fig.8.8(*b*), unde potenţialul electric $-e\mathscr{E}x$ a fost adunat la potenţialul iniţial, x fiind distanţa de la suprafaţa metalului. Aşa cum se vede în fig.8.8(*b*), bariera de potenţial are o lăţime finită, astfel încât electronii au posibilitatea de "a scăpa prin barieră" şi de a părăsi metalul. Acest fenomen este cunoscut ca *emisia rece a electronilor*, în contrast cu emisia termică ce apare atunci când electronii capătă o energie suficientă, prin agitaţia termică, pentru a depăşi bariera.

O estimare grosieră a variaţiei emisiei reci cu potenţialul de extracţie W şi cu câmpul electric aplicat $\mathscr{E}$ poate fi obţinută imediat din ecuaţia [8.213]. Pentru un electron situat în vârful benzii de nivele, având o energie $E = E_F = V_0 - W$, punctul x_1 se găseşte prin rezolvarea ecuaţiei

$$V_0 - e\mathscr{E}x_1 = V_0 - W \qquad [8.217]$$

[5] Această proprietate este o consecinţă a *principiului de excluziune al lui Pauli* care va fi discutat în Secţiunea 10.2.

care dă $x_1 = W / e\mathscr{E}$. Al doilea punct de întoarcere este, evident, pe suprafaţa metalului, astfel încât $x_2 = 0$. Întrucât potenţialul variază în vecinătatea acestui punct, aproximaţia WKB îşi pierde efectul, în această regiune. Cu toate acestea, nu se introduc erori importante, deoarece distanţa x_1 este de obicei suficient de mare în comparaţie cu distanţele interatomice, iar fracţiunea din coeficientul de transmisie provenit din regiunea variaţiei rapide a potenţialului aproape de $x = 0$ este suficient de mică. Astfel, utilizând [8.213], cu $x_1 = W / e\mathscr{E}$, $x_2 = 0$ şi

$$V(x) - E = V_0 - e\mathscr{E}x - E = W - e\mathscr{E}x \qquad [8.218]$$

găsim că T, coeficientul de transmisie, este dat aproximativ de

$$T = \exp\left[-\frac{2}{\hbar}\int_0^{W/e\mathscr{E}} \{2m[W - e\mathscr{E}x]\}^{1/2}\,dx\right] =$$

$$= \exp\left[-\frac{4}{3}\frac{(2m)^{1/2}W^{3/2}}{\hbar e\mathscr{E}}\right]. \qquad [8.219]$$

Această expresie, cunoscută ca *formula Fowler-Nordheim*, se află într-o bună concordanţă calitativă cu experienţa.

Dezintegrarea α a nucleelor

Ca o aplicaţie finală a metodei WKB, vom discuta acum dezintegrarea unui nucleu într-o particulă α (un nucleu de He cu sarcina $2e$) şi un nucleu fiică, folosind o teorie simplă şi plină de succes, propusă în 1928 de către G.Gamow şi, independent, de către R.W.Gurney şi E.U.Condon. Deoarce nucleele părinţi emit particule α, acestea din urmă pot fi presupuse a exista ca entităţi în aceste nuclee, cel puţin pentru un timp scurt înaintea emisiei. Atunci energia potenţială $V(r)$ a unei particule α din interiorul şi exteriorul unui nucleu de rază R poate fi reprezentată schematic prin curba arătată în fig.8.9. În interiorul nucleului (adică, pentru $r < R$), particulei α se găseşte sub acţiunea forţelor nucleare, puternic atractive. În această regiune, funcţia $V(r)$ nu e cunoscută şi forma ei precisă nu este necesară în cele ce urmează.

Pentru simplitate, potenţialul $V(r)$, din fig.8.9 este considerat o groapă dreptunghiulară de adâncime (constantă) V_0 pentru $r < R$. În afara nucleului (adică, pentru $r > R$), vom presupune că forţele nucleare (care acţionează pe distanţe scurte) pot fi neglijate, astfel încât particula α simte doar repulsia coulombiană cu nucleul fiică. Fie Ze sarcina purtată de nucleul părinte şi Z_1e cea a nucleului fiică, cu $Z = Z_1 + 2$. Deci energia potenţială $V(r)$ a particulei α, în afara suprafeţei nucleare, este dată aproximativ de

$$V(r) = \frac{2Z_1e^2}{(4\pi\varepsilon_0)r}, \qquad r > R. \qquad [8.220]$$

Observăm faptul că în vecinătatea razei nucleare R, potenţialul $V(r)$ trebuie să scadă brusc datorită forţelor nucleare puternic atractive. În modelul simplu, ilustrat în fig.8.9, această scădere bruscă a lui $V(r)$ a fost idealizată sub forma unei trepte de potenţial.

În fig.8.9 este prezentată de asemenea, energia totală E a particulei α. Deoarece energia potenţială coulombiană [8.220] se anulează efectiv la distanţe r mari, energia E reprezintă, la distanţe mari de nucleu, şi energia cinetică cu care particula α este emisă. Întrucât E este pozitiv, observăm faptul că particula α nu este considerată iniţial într-o stare legată. Într-adevăr, dacă aceasta ar fi fost situaţia, nucleul nu s-ar fi putut dezintegra.

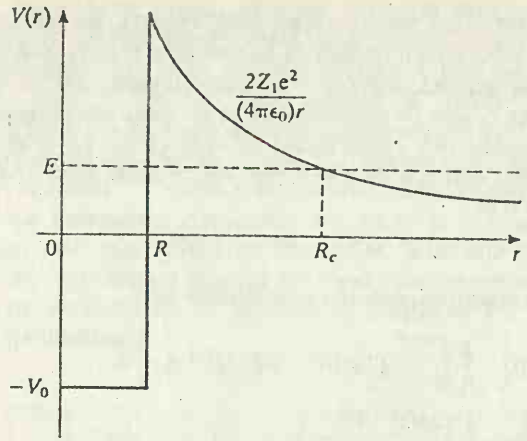


Fig.8.9 Reprezentarea schematică a energiei potenţiale (curba solidă) a unei particule alfa, în interiorul şi în exteriorul nucleului de rază R. Energia totală E a particulei alfa (linia punctată) reprezintă totodată energia cinetică a particulei alfa la distanţă mare de nucleu. Punctul clasic de întoarcere R_c este dat de [8.221].

Din fig.8.9, este clar că, pentru a părăsi nucleul, particula α are de traversat o *barieră de potenţial*, în regiunea dintre R şi R_c, unde R_c este un punct de întoarcere clasic, astfel încât $E = V(R_c)$. Utilizând [8.220], avem

$$R_c = \frac{2Z_1e^2}{(4\pi\varepsilon_0)E}. \qquad [8.221]$$

Ca un exemplu tipic, considerăm dezintegrarea nucleului ^{204}Po (poloniu 204) pentru care $Z = 84$. Energia particulei α emise a fost măsurată ca fiind 5,4 MeV. Utilizând [8.221], cu $Z_1 = 82$, găsim că

$$R_c = \frac{2 \times 82 \times (1{,}6)^2 \times 10^{-38}}{4\pi \times 8{,}9 \times 10^{-12} \times 5{,}4 \times 1{,}6 \times 10^{-13}}\ \text{m} \cong 4{,}3 \times 10^{-14}\ \text{m} = 43\ \text{fm} \qquad [8.222]$$

unde 1 fm (1 fermi) = 10^{-15} m. Pe de altă parte, raza R a nucleului cu număr de masă M este dat aproximativ de

$$R = r_0 A^{1/3} \qquad [8.223]$$

unde $r_0 = 1{,}1$ fm. În cazul nucleului ^{204}Po, pentru care $A = 204$, avem $R \approx 6{,}5$ fm. Prin urmare, bariera de potenţial este foarte largă, iar raportul R / R_c este mic în raport cu unitatea. Cum energiile E ale particulelor α emise în dezintegrări α sunt cuprinse, de regulă, în domeniul 4÷10 Mev, iar valorile lui Z_1 şi R nu variază mult (toate sursele α fiind nuclee grele), mărimea R / R_c este în general mică. De asemenea, este clar că, deoarece maximul barierei de potenţial este mai mare decât energia E a particulei α, explicarea dezintegrării α a unui nucleu este complet în afara scopului mecanicii clasice; acesta este un fenomen de *tunelare* care poate fi înţeles doar prin utilizarea mecanicii cuantice.

Să presupunem că particula α se află într-o stare de moment cinetic orbital zero. Utilizând coordonate polare sferice, putem scrie funcţia sa de undă, ca $r^{-1}u(r)$. Funcţia $u(r)[\equiv u_{l=0}(r)]$ satisface ecuaţia radială (vezi [7.52])

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2u(r)}{dr^2}+V(r)u(r)=Eu(r) \qquad [8.224]$$

unde masa redusă μ poate fi considerată ca masa M a particulei α, deoarece avem de a face cu nuclee grele. Ecuaţia [8.224] fiind identică ca formă cu ecuaţia Schrödinger unidimensională [4.3], putem obţine imediat *coeficientul de transmisie*, T, pentru traversarea barierei de potenţial, prin utilizarea rezultatului [8.213], modificat corespunzător. Astfel, avem

$$T = e^{-2\Lambda} \qquad [8.225a]$$

unde

$$\Lambda=\left(\frac{2M}{\hbar^2}\right)^{1/2}\int_R^{R_c}\left[\frac{2Z_1e^2}{(4\pi\varepsilon_0)r}-E\right]^{1/2}dr. \qquad [8.225b]$$

Utilizând [8.221], putem rescrie [8.225b] sub forma

$$\Lambda=\left(\frac{4MZ_1e^2}{\hbar^2(4\pi\varepsilon_0)}\right)^{1/2}\int_R^{R_c}\left(\frac{1}{r}-\frac{1}{R_c}\right)^{1/2}dr. \qquad [8.226]$$

Integrala din dreapta acestei ecuaţii poate fi efectuată exact, obţinându-se expresia

$$\Lambda=\left(\frac{4MZ_1e^2R_c}{\hbar^2(4\pi\varepsilon_0)}\right)^{1/2}\left[\arccos\left(\frac{R}{R_c}\right)^{1/2}-\left(\frac{R}{R_c}-\frac{R^2}{R_c^2}\right)^{1/2}\right]. \qquad [8.227]$$

Am văzut mai sus că mărimea (R/R_c) este în general destul de mică în comparaţie cu unitatea. Punând $x=(R/R_c)^{1/2}$, utilizând faptul că

$$\arccos x=\frac{\pi}{2}-x+\mathcal{O}(x^3) \qquad [8.228]$$

şi păstrând termenii până la ordinul x în paranteza din dreapta ecuaţiei [8.227], avem

$$\Lambda\cong\left(\frac{4MZ_1e^2R_c}{\hbar^2(4\pi\varepsilon_0)}\right)^{1/2}\left[\frac{\pi}{2}-2\left(\frac{R}{R_c}\right)^{1/2}\right]. \qquad [8.229]$$

Deci, din [8.221], [8.225a] şi [8.229] observăm că , T, coeficientul de transmisie devine

$$T\cong\exp\left[-\frac{2\pi Z_1e^2}{\hbar^2(4\pi\varepsilon_0)}\left(\frac{2M}{E}\right)^{1/2}+\frac{8}{\hbar}\left(\frac{Z_1e^2}{4\pi\varepsilon_0}MR\right)^{1/2}\right]. \qquad [8.230]$$

Să notăm prin Z_2e (cu $Z_2=2$) sarcina particulei α şi să scriem energia sa ca $E=Mv^2/2$, unde v este viteza cu care aceasta ajunge la distanţe mari de nucleu. Rezultatul [8.230] poate fi scris, atunci, ca

$$T\cong T_G\exp\left[\frac{32Z_1Z_2e^2}{(4\pi\varepsilon_0)\hbar^2}MR\right]^{1/2} \qquad [8.231]$$

unde, mărimea

$$T_G=\exp\left[-\frac{2\pi Z_1Z_2e^2}{(4\pi\varepsilon_0)\hbar v}\right] \qquad [8.232]$$

se numeşte *factor Gamow* şi observăm că el atenuează tunelarea particulei α prin barieră.

Cu ajutorul expresiei [8.230], pentru coeficientul de transmisie, vom estima acum timpul de viaţă al unui emiţător α. Pentru a face acest lucru, vom considera un model foarte simplu în care suprafaţa nucleului se consideră ca un "perete", iar particula

α sare înapoi şi înainte în interiorul nucleului, înainte de emisie. Probabilitatea de a trece prin barieră printr-o singură ciocnire cu "peretele" este egală cu coeficientul de transmisie T, astfel încât numărul de ciocniri necesar pentru a părăsi nucleul este de ordinul T^{-1}. Intervalul de timp dintre două ciocniri succesive este aproximativ egal cu diametrul nucleului ($2R$) împărţit la viteza particulei α în nucleu, pe care o vom presupune aceeaşi cu viteza sa $v = (2E / M)^{1/2}$ după emisie.

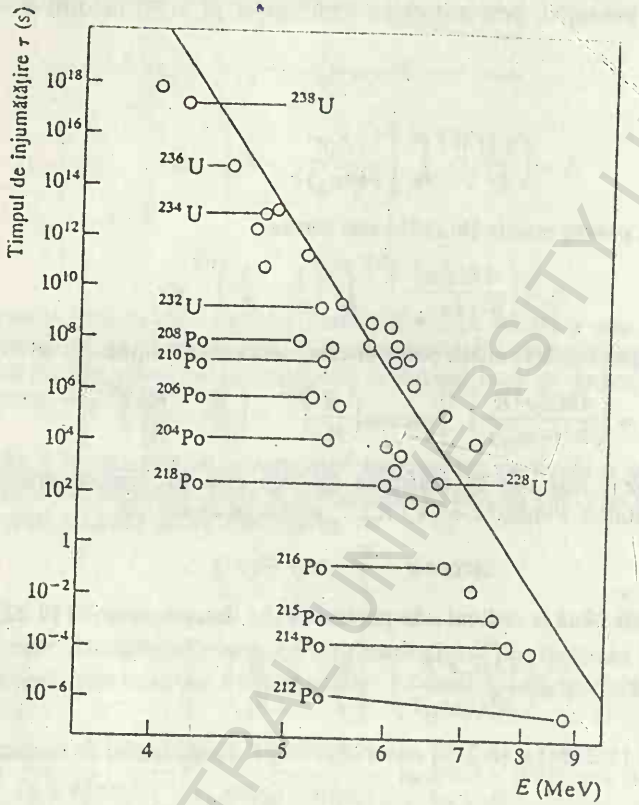


Fig.8.10 Graficul timpului de înjumătăţire (timp de viaţă) τ în funcţie de E, energia cinetică a particulei α emise. Formula [8.237] conduce la o linie dreaptă, continuă. Cercurile mici corespund datelor experimentale pentru diverse nuclee α-radioactive.

Astfel, timpul de viaţă este dat aproximativ de

$$\tau \cong \frac{\Delta t}{T} \qquad [8.233]$$

unde

$$\Delta t = \frac{2R}{v} = 2R\left(\frac{M}{2E}\right)^{1/2} \qquad [8.234]$$

Utilizând pentru coeficientul de transmisie expresia [8.230] şi logaritmând (în baza 10) ambii membri din [8.233], obţinem

$$\lg \tau \cong \lg \Delta t + \frac{C}{\sqrt{E}} - D \qquad [8.235]$$

unde C şi D sunt constante pozitive.

BCU IASI \ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Să evaluăm mărimile Δt, C şi D pentru cazul tipic al dezintegrării α al nucleului ^{204}Po. Energia E a particulei α emise fiind $E = 5{,}4$ MeV, avem $v \approx 1{,}6\times10^{7}$ m/s şi, cum $R \approx 6{,}5$ fm, găsim că $\Delta t \approx 8\times10^{-22}$ s. Din [8.230], obţinem $C \approx 141$, dacă exprimăm E în MeV, iar $D \approx 30$. În acest caz, putem scrie, astfel

$$\lg[\tau(\mathrm{s})] \cong \frac{141}{\sqrt{E(\mathrm{MeV})}} - 51. \qquad [8.236]$$

Cu toate că mărimea $\lg \Delta t$ (deci al doilea termen din dreapta ecuaţiei de mai sus) depinde, de asemenea, de energia E, această dependenţă este logaritmică şi, deci, este foarte slabă în comparaţie cu cea conţinută în primul termen. Cu alte cuvinte, dependenţa de energie a timpului de viaţă τ este aproape complet controlată de termenul $CE^{-1/2}$, care depinde în întregime de tunelarea prin barieră. Acesta este un caz fericit, deoarece modelul folosit pentru a obţine mărimea Δt este extrem de naiv.

Discuţia anterioară ne arată că, într-o primă aproximaţie, timpul de viaţă τ şi energia E a particulei α a unei surse-α satisfac o relaţie de forma

$$\lg[\tau(\mathrm{s})] = \frac{C_1}{\sqrt{E(\mathrm{MeV})}} - C_2 \qquad [8.237]$$

unde constantele C_1 şi C_2 ar trebui să fie apropiate de cele care apar în [8.236]. Că lucrurile stau aşa, rezultă din fig.8.10, unde formula [8.237] (reprezentată printr-o linie dreaptă) este în bună concordanţă cu datele de timp de viaţă pentru un număr mare de surse-α. Să notăm că aceşti timpi de viaţă variază într-un domeniu enorm, de la 3×10^{-7} s pentru ^{212}Po, la $4{,}5\times10^{9}$ ani pentru ^{238}U.

Factorul Gamow şi fuziunea termonucleară

Am văzut mai sus că factorul Gamow [8.232] atenuează tunelarea particulelor α prin bariera coulombiană. Să considerăm acum o experienţă de ciocnire în care un nucleu este bombardat de particule α (şi mai general, de particule încărcate pozitiv de sarcină Z_2e) având o energie mai mică decât maximul barierei coulombiene la $r \approx R$. Utilizând un model unidimensional simplu al acestui proces, din discuţia de mai sus este limpede că factorul Gamow [8.232] va opri, de asemenea, accesul la nucleu al acestei particule încărcate. Drept rezultat, probabilitatea reacţiilor dintre nuclee este mică, la viteze relativ mici şi/sau când Z_1 şi/sau Z_2 este mare. Acesta este unul din criteriile de selecţie a reacţiilor dintre izotopii hidrogenului (pentru care $Z = 1$), în cercetarea fuziunii termonucleare controlate. În plus, nucleele cu valori mici ale numărului de masă A eliberează cea mai mare energie per nucleon. Reacţii posibile pentru fuziunea termonucleară controlată sunt

$$\mathrm{D} + \mathrm{D} \rightarrow \mathrm{T} + \mathrm{p} + 4{,}04\ \mathrm{MeV} \qquad [8.238a]$$

$$\mathrm{D} + \mathrm{D} \rightarrow {}^{3}\mathrm{He} + \mathrm{n} + 3{,}27\ \mathrm{MeV} \qquad [8.238b]$$

$$\mathrm{D} + \mathrm{T} \rightarrow {}^{4}\mathrm{He} + \mathrm{n} + 17{,}58\ \mathrm{MeV} \qquad [8.238c]$$

unde p denotă un proton, n un neutron, D un deuteron (nucleul de deuteriu, izotopul hidrogenului cu $A = 2$) şi T un triton (nucleul de tritiu, izotopul hidrogenului cu $A = 3$). Reacţia D–T este considerată în prezent ca cel mai bun candidat, deoarece are o probabilitate mai mare decât reacţiile D–D la energiile de interes pentru reactoarele de fuziune şi, de asemenea, deorece procesul D–T produce mai multă energie per reacţie.

PROBLEME

8.1 Să se arate că corecţia energetică de ordinul doi $E_n^{(2)}$ dată de [8.17] poate fi exprimată şi sub forma

$$E_n^{(2)} = -\left\langle \psi_n^{(1)} \middle| H_0 - E_n^{(0)} \middle| \psi_n^{(1)} \right\rangle .$$

8.2 Să se deducă ecuaţia [8.18] pentru corecţia de ordinul trei, $E_n^{(3)}$.

8.3 Să se obţină expresiile $E_n^{(4)}$, $E_n^{(5)}$ în funcţie de $\psi_n^{(0)}$, $\psi_n^{(1)}$ şi $\psi_n^{(2)}$.

8.4 Să se arate că în teoria perturbaţiei în cazul nedegenerat corecţia de ordinul doi a energiei poate fi scrisă ca

$$E_n^{(2)} = \frac{(H'^2)_{nn}}{E_n^{(0)}} - \frac{(H'_{nn})^2}{E_n^{(0)}} + \sum_{k \neq n} \frac{E_k^{(0)} \left| H'_{nn} \right|^2}{E_n^{(0)} (E_n^{(0)} - E_k^{(0)})} .$$

8.5 Să se obţină expresia [8.38] pentru $E_n^{(3)}$.

8.6 Se consideră un oscilator armonic liniar unidimensional perturbat de o perturbaţie gaussiană $H' = \lambda \exp(-ax^2)$. Să se calculeze corecţia de ordinul întâi a energiei stării fundamentale şi a energiei primei stări excitate.

8.7 Se consideră un electron într-un câmp electrostatic al unui nucleu de sarcină Ze. Fie ca sarcina nucleară să fie distribuită uniform într-o sferă de rază R, astfel încât potenţialul electrostatic datorat nucleului să fie

$$V(r) = \frac{Ze^2}{(4\pi\varepsilon_0)\,2R}\left(\frac{r^2}{R^2} - 3\right), \qquad r \leq R$$

$$= -\frac{Ze^2}{(4\pi\varepsilon_0)\,r}, \qquad r > R .$$

Dacă se consideră hamiltonianul hidrogenoid $H_0 = -(\hbar^2 / 2\mu)\nabla^2 - Ze^2 / (4\pi\varepsilon_0 r)$ ca hamiltonian neperturbat, iar perturbaţia ca diferenţa dintre $V(R)$ şi interacţia coulombiană $-Ze^2 / [(4\pi\varepsilon_0 r)]$:

(a) să se arate că deplasarea energetică de ordinul întâi datorită acestei perturbaţii este

$$\Delta E = \frac{Ze^2}{(4\pi\varepsilon_0)\,2R} \int_0^R [R_{nl}(r)]^2 \left(\frac{r^2}{R^2} + \frac{2R}{r} - 3\right) r^2 \, dr$$

unde $R_{nl}(r)$ este funcţia de undă hidrogenoidă radială.

(b) Luând $R_{nl}(r) \approx R_{nl}(0)$ în interiorul nucleului, să se arate că

$$\Delta E = \frac{e^2}{(4\pi\varepsilon_0)} \frac{2}{5} R^2 \frac{Z^4}{a_\mu^3 n^3} \delta_{l0} .$$

8.8 Să se deducă ecuaţia [8.56].

8.9 Să se deducă ecuaţia [8.83] pentru c_{r1} şi c_{r2}.

8.10 Pornind de la expresia relativistă pentru energia unei particule, $E = (m^2c^4 + p^2c^2)^{1/2}$, şi dezvoltând în puteri ale lui p^2, să se obţină rezultatul [8.92] pentru corecţia relativistă principală la energia cinetică.

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

8.11 Se consideră un oscilator armonic izotrop bidimensional, având hamiltonianul

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}\right) + \frac{1}{2}k(x^2 + y^2)$$

iar nivelele sale energetice sunt $E_n = \hbar\omega\,(n + 1)$, cu $\omega = (k/m)^{1/2}$, $n = n_x + n_y$ şi n_x, $n_y = 0,\ 1,\ldots$ Să presupunem că se adaugă o perturbaţie $H' = \lambda xy$, unde λ este constant. Să se găsească modificările de ordinul întâi ale energiei stării fundamentale şi ale primei stări excitate.

8.12 Se consideră un oscilator armonic bidimensional, "uşor anizotrop", al cărui hamiltonian este

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}\right) + \frac{1}{2}(k_1x^2 + k_2y^2)$$

unde mărimea $|k_1 - k_2|$ este o cantitate mică. Date fiind nivelele energetice $E_{n_xn_y} = \hbar\omega_1(n_x + 1/2) + \hbar\omega_1(n_x + 1/2)$, cu $\omega_1 = (k_1/m)^{1/2}$ şi $\omega_2 = (k+2/m)^{1/2}$, găsiţi modificarea energiei nivelelor cu $n_x = 1$, $n_y = 0$ şi $n_x = 0$, $n_y = 1$, atunci când se adaugă o perturbaţie $H' = \lambda xy$, unde λ este o constantă.

8.13 (a) Prin variaţia parametrului c în funcţia de probă

$$\phi_0(x) = \begin{cases} (c^2 - x^2)^2, & |x| < c \\ 0, & |x| \geq c \end{cases}$$

să se obţină o limită superioara pentru energia stării fundamentale a unui oscilator armonic liniar, având hamiltonianul

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2} + \frac{1}{2}m\omega^2x^2.$$

(b) Să se arate că funcţia $\phi_1(x) = x\phi_0(x)$ este o funcţie de probă potrivită pentru prima stare excitată şi să se obţină o estimare variaţională a energiei acestui nivel.

8.14 Utilizând funcţiile de probă din Problema 8.13, să se găsească estimările energiilor stării fundamentale şi a primei stări excitate ale unui oscilator armonic al cărui spectru conţine o tăietură

$$V(x) = \begin{cases} \frac{1}{2}m\omega^2(x^2 - b^2), & |x| \leq b \\ 0, & |x| \geq b \end{cases}$$

Să se considere cele două cazuri $c < b$ şi $b < c$ pentru o valoare fixată a lui b şi să se explice care rezultate sunt mult mai precise.

8.15 Găsiţi o estimare pentru energia stării fundamentale a atomului de hidrogen cu ajutorul funcţiei de probă $\phi_0(r) = \exp(-cr^2)$, unde c este parametrul variaţional.

8.16 Demonstraţi inegalitatea [8.160].

(*Observaţie*: Demonstraţi mai întâi că $\left|\langle\psi_0|\phi_1\rangle\right|^2 \leq \varepsilon_0$).

8.17 Prin substituirea funcţiei de probă [8.162] în funcţionala [8.130] şi minimizarea expresiei rezultate în raport cu parametrul c, se obţine o estimare variaţională pentru primul nivel energetic excitat E_1 al gropii dreptunghiulare unidimensionale infinite [4.86]. Comparaţi această aproximare variaţională cu rezultatul exact,

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

obţinut prin înlocuirea $n = 2$ în [4.95] şi verificaţi că aproximaţia variaţională oferă o limită superioară pentru E_1.

8.18 Fie $E_{n,l}$ nivelele energetice discrete ale unei particule de masă m într-un potenţial central $V(r)$ corespunzător numărului cuantic l al momentui orbital. Fie $E_{n,l}^{\min}$ valoarea minimă a energiei acestor nivele. Demonstraţi că $E_{n,l}^{\min} \leq E_{n,l+1}^{\min}$.
(*Observaţie*: Scrieţi haniltonianul particulei sub forma

$$H = H_r + \frac{\mathbf{L}^2}{2mr^2}, \qquad H_r = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + V(r)$$

şi observaţi că H_r este un operator pur radial.)

8.19 Demonstraţi teorema Hylleraas-Undheim pentru cazul $N = 2$, adică

$$E_0^{(3)} \leq E_0^{(2)} \leq E_0^{(1)} \leq E_1^{(2)} \leq E_2^{(3)}.$$

8.20 Folosind ecuaţia [8.204], arătaţi că aproximaţia WKB dă nivelele corecte de energie pentru toate stările unui oscilator liniar armonic.

8.21 Se consideră mişcarea unei particule de masă m într-o groapă de potenţial $V(x)$, astfel încât

$$V(x) = \begin{cases} 0, & |x| > a \\ -V_0\left(1 - \dfrac{|x|}{a}\right) & |x| < a \end{cases}$$

unde $V_0 > 0$. Folosiţi aproximaţia WKB pentru a găsi toate nivelele energetice legate, dacă $mV_0a^2 / \hbar^2 = 50$.

BCU IASI \ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

9 METODE DE APROXIMARE PENTRU PROBLEME CE DEPIND DE TIMP

Vom continua în acest capitol studiul metodelor de aproximare, considerând sisteme al căror hamiltonian depinde de timp. În acest caz, în general, este imposibilă obţinerea unor soluţii exacte ale ecuaţiei Schrödinger. Vom examina trei scheme de aproximare, toate bazate pe presupunerea că hamiltonianul adevărat al sistemului poate fi aproximat într-un anume fel printr-un hamiltonian independent de timp. Primul caz considerat va fi acela în care partea dependentă de timp a hamiltonianului este suficient de mică în comparaţie cu partea staţionară, încât se poate folosi o *teorie de perturbaţie*. După ce vom discuta trăsăturile generale ale metodei perturbaţiilor dependente de timp în secţiunea 9.1, o vom aplica pe rând în următoarele două paragrafe perturbaţiilor care sunt constante în timp şi, respectiv periodice în timp.

În secţiunea 9.4 vom discuta *aproximaţia adiabatică*, ce se aplică hamiltonienilor care se modifică foarte încet în raport cu perioadele de timp asociate soluţiilor staţionare aproximative. În final, în secţiunea 9.5 vom dezvolta aproximaţia bruscă [*] (sau rapidă) pentru a putea trata situaţia opusă, adică a unui hamiltonian ce variază foarte rapid.

9.1. TEORIA PERTURBAŢIILOR DEPENDENTE DE TIMP. TRĂSĂTURI GENERALE

Fie un sistem al cărui hamiltonian total, dependent de timp H se poate împărţi astfel

$$H = H_0 + \lambda H'(t) \qquad [9.1]$$

unde hamiltonianul "neperturbat" H_0 este independent de timp, iar $\lambda H'(t)$ este o perturbaţie *dependentă de timp*. Ca şi în cazul perturbaţiilor independente de timp, parametrul λ, care poate fi făcut să ia valoarea unu pentru problema reală, a fost introdus din motive de convienenţă. El ne va permite din nou să identificăm diferitele ordine ale calculului de perturbaţie precum şi să trecem în mod continuu de la problema fizică la cea neperturbată făcându-l pe λ să tindă la zero.

Presupunem că valorile proprii $E_k^{(0)}$ ale hamiltonianului neperturbat H_0 sunt cunoscute, împreună cu funcţiile proprii $\psi_k^{(0)}$ corespunzătoare, pe care le presupunem ortonormate şi formând un set complet. Astfel, deoarece

[*] "sudden approximation" în original, în limba engleză. (N.T.)

$$H_0\psi_k^{(0)} = E_k^{(0)}\psi_k^{(0)} \qquad [9.2]$$

soluţia generală a ecuaţiei Schrödinger neperturbată şi dependentă de timp

$$i\hbar\frac{\partial\Psi_0}{\partial t} = H_0\Psi_0 \qquad [9.3]$$

este dată de

$$\Psi_0 = \sum_k c_k^{(0)}\psi_k^{(0)}\exp(-iE_k^{(0)}t/\hbar) \qquad [9.4]$$

unde coeficienţii $c_k^{(0)}$ sunt constanţi, iar simbolul de sumare, ca de obicei, implică o sumare peste întregul set (discret şi continuu) de funcţii proprii $\psi_k^{(0)}$. Presupunând că Ψ_0 este normată la unitate şi amintindu-ne discuţia din secţiunea 5.3. (vezi [5.65]), putem să interpretăm $|c_k^{(0)}|^2$ ca probabilitatea găsirii sistemului în starea neperturbată, de energie $\psi_k^{(0)}$, în absenţa perturbaţiei ($\lambda = 0$).

Deoarece hamiltonianul H este dependent de timp, nu există soluţii staţionare ale ecuaţiei Schrödinger

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = H\Psi \qquad [9.5]$$

astfel încât energia nu se conservă. Nu are atunci nici un sens de a căuta corecţii ale nivelelor de energie. În schimb, se pune problema de a calcula în mod aproximativ funcţia de undă Ψ, date fiind funcţiile de undă neperturbate $\psi_k^{(0)}$ corespunzătoare energiilor neperturbate $E_k^{(0)}$. Vom face acest lucru folosind procedeul numit *metoda Dirac de variaţie a constantelor.*

Vom observa întâi că, întrucât funcţiile $\psi_k^{(0)}$ formează un set complet, soluţia generală Ψ a ecuaţiei Schrödinger temporale [9.5] poate fi dezvoltată sub forma

$$\Psi = \sum_k c_k(t)\psi_k^{(0)}\exp(-iE_k^{(0)}t/\hbar) \qquad [9.6]$$

unde coeficienţii necunoscuţi $c_k(t)$ pot fi acum priviţi ca nişte *funcţii de timp.* Deoarece funcţiile $\psi_k^{(0)}$ sunt ortonormate şi cu condiţia ca Ψ să fie normată la unitate, vedem că $|c_k(t)|^2 = \left|\langle\psi_k^{(0)}|\Psi(t)\rangle\right|^2$ este probabilitatrea de a găsi sistemul în starea neperturbată $\psi_k^{(0)}$ la timpul t, iar $c_k(t)$ este amplitudinea de probabilitate corespunzătoare. Mai mult,

$$\sum_k |c_k(t)|^2 = 1. \qquad [9.7]$$

Din comparaţia dintre [9.4] şi [9.6] se vede de asemenea că dacă nu există perturbaţie ($\lambda = 0$) coeficienţii c_k se reduc la constantele $c_k^{(0)}$, ce reprezintă astfel *valorile iniţiale* ale mărimilor c_k şi care specifică starea sistemului dinaintea aplicării perturbaţiei.

Pentru a afla ce ecuaţii trebuie să satisfacă coeficienţii necunoscuţi $c_k(t)$, vom substitui dezvoltarea [9.6] în ecuaţia Schrödinger [9.5] şi vom folosi relaţia [9.1]. Avem atunci

$$\begin{aligned} i\hbar\sum_k \dot{c}_k(t)\psi_k^{(0)}(t)\exp(-iE_k^{(0)}t/\hbar) + \sum_k E_k^0 c_k(t)\psi_k^{(0)}(t)\exp(-iE_k^{(0)}t/\hbar) = \\ = \sum_k [H_0 + \lambda H'(t)]c_k(t)\psi_k^{(0)}(t)\exp(-iE_k^{(0)}t/\hbar) \end{aligned} \qquad [9.8]$$

unde punctul desemnează derivata în raport cu timpul. Acum, în acord cu [9.2], $H_0\psi_k^{(0)} = E_k^{(0)}\psi_k^{(0)}$ încât ecuaţia [9.8] se simplifcă, obţinând

$$i\hbar\sum_k \dot{c}_k(t)\psi_k^{(0)}(t)\exp(-iE_k^{(0)}t/\hbar) = \lambda\sum_k H'(t)c_k(t)\psi_k^{(0)}(t)\exp(-iE_k^{(0)}t/\hbar). \qquad [9.9]$$

Efectuând un produs scalar cu o funcţie $\psi_b^{(0)}$ din setul $\{\psi_k^{(0)}\}$ de funcţii proprii ale hamiltonianului neperturbat şi folosindu-ne de faptul că $\langle\psi_b^{(0)}|\psi_k^{(0)}\rangle = \delta_{bk}$, găsim că

$$\dot{c}_b(t) = (i\hbar)^{-1}\lambda\sum_k H'_{bk}(t)\exp(+i\omega_{bk}t)\,c_k(t) \qquad [9.10]$$

unde $H'_{bk}(t)$ desemnează elementul de matrice

$$H'_{bk}(t) = \left\langle\psi_b^{(0)}\middle|H'(t)\middle|\psi_k^{(0)}\right\rangle \qquad [9.11]$$

iar ω_{bk} este *frecvenţa Bohr.*

$$\omega_{bk} = \frac{E_b^{(0)} - E_k^{(0)}}{\hbar}. \qquad [9.12]$$

Pentru toate valorile b, setul de ecuaţii [9.10] constituie un sistem de ecuaţii diferenţiale cuplate de ordinul întâi care este în întregime echivalent cu ecuaţia Schrödinger [9.5], întrucât, până acum, nu s-a făcut nici o aproximaţie. În particular, remarcăm faptul că pentru orice b rata $\dot{c}_b(t)$ depinde de *toate* stările $\psi_k^{(0)}$ legate de $\psi_b^{(0)}$ prin elementul de matrice [9.11] al perturbaţiei. Acest lucru poate fi înţeles dacă ne referim la relaţia [9.7], ce exprimă conservarea probabilităţii. Într-adevăr, modificarea unuia dintre coeficienţi, de exemplu c_b, implică faptul că şi alţi coeficienţi trebuie să se modifice pentru a satisface constrângerea impusă de [9.7].

Să presupunem acum că perturbaţia $\lambda H'$ este slabă. Putem atunci dezvolta în serie coeficienţii c_k după puterile lui λ astfel

$$c_k = c_k^{(0)} + \lambda c_k^{(1)} + \lambda^2 c_k^{(2)} + \ldots \qquad [9.13]$$

Substituind această dezvoltare în sistemul [9.10] şi egalând coeficienţii puterilor egale ale lui λ, găsim că

$$\dot{c}_b^{(0)} = 0 \qquad [9.14a]$$

$$\dot{c}_b^{(1)} = (i\hbar)^{-1}\sum_k H'_{bk}(t)\exp(i\omega_{bk}t)\,c_k^{(0)} \qquad [9.14b]$$

$$\vdots \qquad \vdots$$

$$\dot{c}_b^{(s+1)} = (i\hbar)^{-1}\sum_k H'_{bk}(t)\exp(i\omega_{bk}t)\,c_k^{(s)}, \quad s = 0, 1, \ldots \qquad [9.14c]$$

În principiu aceste ecuaţii se pot integra succesiv în orice ordin de perturbaţie.

Prima ecuaţie [9.14.*a*] pur şi simpul confirmă faptul că setul coeficienţilor $c_k^{(0)}$ definesc condiţiile iniţiale ale problemei. În cele ce urmează, presupunem că sistemul este iniţial (adică, pentru $t \le t_0$) într-o stare neperturbată particulară $\psi_a^{(0)}$ de energie $E_a^{(0)}$. Putem astfel scrie

$$c_k^{(0)} = \delta_{ka} \qquad sau \qquad \delta(k-a) \qquad [9.15]$$

după cum starea $\psi_a^{(0)}$ este discretă sau continuă.

Substituind [9.15] în [9.14.*b*] avem

$$\dot{c}_b^{(1)} = (i\hbar)^{-1}H'_{ba}(t)\exp(i\omega_{ba}t) \qquad [9.16]$$

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

unde $\omega_{ba} = (E_b^{(0)} - E_a^{(0)}) / \hbar$. Soluţia acestei ecuaţii de ordinul întâi este

$$c_a^{(1)} = (\mathrm{i}\hbar)^{-1} \int_{t_0}^{t} H'_{aa}(t')\,\mathrm{d}t' \qquad [9.17a]$$

şi

$$c_b^{(1)} = (\mathrm{i}\hbar)^{-1} \int_{t_0}^{t} H'_{ba}(t') \exp(\mathrm{i}\omega_{ba}t')\,\mathrm{d}t', \qquad b \neq a \qquad [9.17b]$$

unde constanta de integrare a fost aleasă astfel încât $c_a^{(1)}(t)$ şi $c_b^{(1)}(t)$ să se anuleze la $t = t_0$, înainte de aplicarea perturbaţiei. În ordinul întâi a perturbaţiei, *probabilitatea de tranziţie* de la a la b (adică, probabilitatea ca sistemul iniţial în starea a, să fie găsit la momentul t în starea $b \neq a$) este atunci

$$P_{ba}^{(1)}(t) = \left|c_b^{(1)}(t)\right|^2 = \hbar^{-2}\left|\int_{t_0}^{t} H'_{ba}(t') \exp(\mathrm{i}\omega_{ba}t')\,\mathrm{d}t'\right|^2, \qquad b \neq a\,. \qquad [9.18]$$

Merită să notăm faptul că pentru $t > t_0$ coeficientul c_a al stării a este dat, în ordinul întâi al perturbaţiilor, de

$$c_a(t) \cong c_a^{(0)} + c_a^{(1)}(t) \cong 1 + (\mathrm{i}\hbar)^{-1} \int_{t_0}^{t} H'_{aa}(t')\,\mathrm{d}t' \cong$$

$$\cong \exp\left[-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\int_{t_0}^{t} H'_{aa}(t')\,\mathrm{d}t'\right] \qquad [9.19]$$

astfel încât $|c_a(t)|^2 \cong 1$, iar principalul efect al perturbaţiei asupra stării iniţiale este de a-i modifica faza.

9.2. PERTURBAŢIA INDEPENDENTĂ DE TIMP

Rezultatele [9.17] iau o formă simplă atunci când perturbaţia H' este independentă de timp, exceptând faptul că este introdusă brusc la un anumit moment de timp (să zicem $t_0 = 0$). Obţinem atunci

$$c_a^{(1)} = (\mathrm{i}\hbar)^{-1} H'_{aa} t \qquad [9.20a]$$

şi

$$c_b^{(1)}(t) = \frac{H'_{ba}}{\hbar\omega_{ba}}[1 - \exp(\mathrm{i}\omega_{ba}t)], \qquad b \neq a\,. \qquad [9.20b]$$

De notat că dacă perturbaţia H' este întreruptă la momentul t, atunci amplitudinile de mai sus sunt valabile pentru orice moment t_1 ulterior lui t, $t_1 > t$.

Se vede din [9.19] şi [9.20a] că în primul ordin al perturbaţiilor coeficientul $c_a(t)$ este dat de

$$c_a(t) \cong \exp\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar} H'_{aa} t\right). \qquad [9.21]$$

Deci

$$c_a(t)\,\psi_a^{(0)} \exp(-\mathrm{i}E_a^{(0)}t / \hbar) \cong \psi_a^{(0)} \exp\left[-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(E_a^{(0)} + H'_{aa})t\right] \qquad [9.22]$$

şi vedem că în prima aproximaţie, energia stării perturbate este

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$E \cong E_a^{(0)} + H'_{aa} \qquad [9.23]$$

unde H'_{aa} este valoarea medie a perturbaţiei în starea a. Acest lucru este în acord cu rezultatul [8.15] pe care l-am folosit în Cap. 8 în teoria perturbaţiilor staţionare.

Folosind [9.18] şi [9.20b], se obţine probabilitatea în ordinul întâi a tranziţiei din starea a în starea $b \neq a$

$$P_{ba}^{(1)}(t) = \frac{2}{\hbar^2}\left|H'_{ba}\right|^2 F(t, \omega_{ba}) \qquad [9.24]$$

unde s-a introdus funcţia

$$F(t,\omega) = \frac{1-\cos\omega t}{\omega^2} = \frac{2\sin^2(\omega t/2)}{\omega^2} \qquad [9.25]$$

şi remarcăm că $F(t, \omega = 0) = t^2/2$.

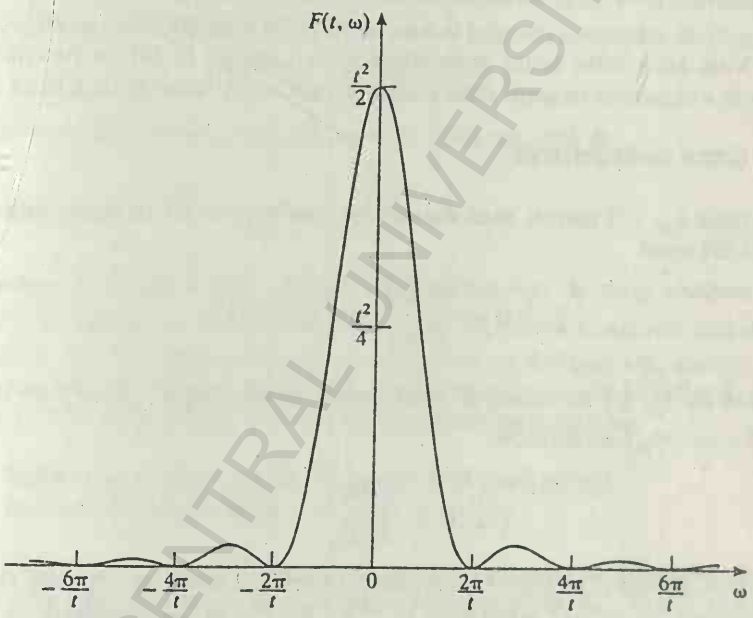


Fig.9.1. Funcţia $F(t,\omega)$ din expresia [9.25] la t fixat.

Este foarte util, pentru cele ce vor urma, să discutăm în detaliu funcţia $F(t, \omega)$. Pentru t fixat această funcţie este reprezentată grafic în fig.9.1. Se vede că ea prezintă un maxim ascuţit în jurul valorii $\omega = 0$. Înălţimea acestui maxim este proporţională cu t^2 în timp ce lărgimea sa este aproximativ $2\pi/t$. Punând $x = \omega t/2$, observăm că

$$\int_{-\infty}^{+\infty} F(t,\omega)\,d\omega = t\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin^2 x}{x^2}\,d\omega = \pi t \qquad [9.26]$$

unde s-a folosit o integrală standard. Din ecuaţia [A.24] din Anexa A se poate deduce că în limita $t \to \infty$

BCU "I.S." CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$F(t,\omega) \underset{t\to\infty}{\propto} \pi t\delta(\omega). \qquad [9.27]$$

Să ne întoarcem la rezultatul [9.24] şi să-l analizăm întâi la o valoare *fixă* a lui t. Deoarece funcţia $F(t, \omega_{ba})$ este concentrată în jurul valorii $\omega_{ba} = 0$, cu lărgimea aproximativă $2\pi/t$, este clar că vor fi puternic favorizate acele tranziţii spre stările finale b pentru care ω_{ba} nu diferă de zero prin mai mult de $\delta\omega_{ba} \cong 2\pi/t$. Deci, tranziţiile $a \to b$ se vor produce în special către acele stări finale ale căror energie $E_b^{(0)}$ este regăsită într-o bandă de lărgimea

$$\delta E \cong 2\pi\hbar / t \qquad [9.28]$$

în jurul energiei iniţiale $E_a^{(0)}$, astfel încât energia neperturbată se conservă în limita lui $2\pi\hbar/t$. Acest rezultat se poate corela uşor de relaţia de nedeterminare timp-energie, $\Delta E \Delta t \geq \hbar$. Într-adevăr, deoarece perturbaţia ne indică o cale de a măsura energia sistemului prin tranziţiile $a \to b$, şi deoarece această perturbaţie acţionează un timp t, nedeterminarea legată de măsurarea energiei trebuie să fie de ordinul $\hbar/t$, în acord cu [9.28].

Vom examinăm acum probabilitatea de tranziţie [9.24] ca *funcţie de timp*. Începem prin a considera tranziţii către o *stare dată* b ($\neq a$) şi vom distinge două cazuri.

Cazul nedegenerat

Dacă $\omega_{ba} \neq 0$ (adică, dacă starea b nu este degenerată cu starea iniţială a) din [9.24] şi [9.25] avem

$$P_{ba}^{(1)}(t) = \frac{4\left|H'_{ba}\right|^2}{\hbar^2\omega_{ba}^2}\sin^2(\omega_{ba}t/2) \qquad [9.29]$$

şi observăm că $P_{ba}^{(1)}(t)$ oscilează în jurul valorii medii $2\left|H'_{ba}\right|^2 / \hbar^2\omega_{ba}^2$ cu o perioadă egală cu $T = 2\pi / |\omega_{ba}|$, astfel încât

$$P_{ba}^{(1)}(t) \leq \frac{4\left|H'_{ba}\right|^2}{\hbar^2\omega_{ba}^2}. \qquad [9.30]$$

Vom ţine cont de faptul că pentru valori ale lui t mici în raport cu perioada de oscilaţie avem $\sin(\omega_{ba}t/2) \cong \omega_{ba}t/2$ astfel încât $P_{ba}{}^{(1)} \cong \left|H'_{ba}\right|^2 t^2/\hbar^2$ creşte pătratic în timp.

Probabilitatea totală (în ordinul întâi) $P^{(1)}(t)$ ca sistemul să sufere o tranziţie din starea iniţială este dată prin sumarea probabilităţilor de tranziţie [9.29] peste toate stările finale $b \neq a$ (presupunând că nici una dintre stările b nu este degenerată cu starea iniţială a). Astfel

$$P^{(1)}(t) = \sum_{b\neq a} P_{ba}^{(1)}(t) = \sum_{b\neq a} \frac{4\left|H'_{ba}\right|^2}{(E_b^{(0)} - E_a^{(0)})^2}\sin^2\left[(E_b^{(0)} - E_a^{(0)})t / 2\hbar\right]. \qquad [9.31]$$

Desigur, pentru ca acest procedeu de perturbaţie să fie justificat, trebuie ca

$$P^{(1)}(t) \ll 1. \qquad [9.32]$$

Dacă este îndeplinită această condiţie, toate probabilităţile individuale de tranziţie vor fi mici

$$P_{ba}^{(1)}(t) \ll 1 \qquad [9.33]$$

astfel încât pentru un timp t de interes fizic vor fi doar modificări mici ale stării inițiale. Din [9.30] și [9.31], precum și din faptul că $\sin^2 x \leq 1$, se poate obține ușor o condiție suficientă ca acest procedeu de perturbație să fie justificat, și anume

$$\sum_{b \neq a} \frac{4\left|H'_{ba}\right|^2}{(E_b^{(0)} - E_a^{(0)})^2} \ll 1. \qquad [9.34]$$

Dacă ne reamintim presupunerea ca toate stările b să nu fie degenerate cu starea inițială a (astfel încât $E_b^{(0)} \neq E_a^{(0)}$, se vede că, dacă perturbația H' este suficient de mică, condiția [9.34] este întotdeauna satisfăcută.

Cazul degenerat

Ne întoarcem la cazul în care $\omega_{ba} = 0$ încât $E_b^{(0)} = E_a^{(0)}$, iar stările a și b sunt degenerate. Din [9.20b] avem atunci

$$c_b^{(1)}(t) = -\frac{\mathrm{i}}{\hbar} H'_{ba}\, t\,. \qquad [9.35]$$

Probabilitatea de tranziție în ordinul întâi este, în acest caz, dată de

$$P_{ba}^{(1)}(t) = \frac{\left|H'_{ba}\right|^2}{\hbar^2} t^2 \qquad [9.36]$$

și, deci, crește nelimitat în timp. Astfel, după un interval de timp suficient de mare mărimea $P_{ba}^{(1)}(t)$ nu va mai satisface inegalitatea [9.33] cerută în această metodă de perturbație, iar în cele din urmă va depăși unitatea, ceea ce desigur, este absurd. Ajungem astfel la concluzia că această metodă de perturbație nu poate fi aplicată sistemelor degenerate ce sunt perturbate de-a lungul unor perioade lungi de timp.

Sistemul cu două nivele în cazul unei perturbații independente de timp

Ca o ilustrare simplă a discuției dinainte, să considerăm un sistem cuantic care are numai două stări staționare a și b, cu energiile neperturbate $E_a^{(0)}$ și $E_b^{(0)}$ și funcțiile de undă corespunzătoare $\psi_a^{(0)}$, respectiv $\psi_b^{(0)}$. Evident, un astfel de sistem cu două nivele reprezintă un model idealist, dar într-un anumit număr de situații interesante este rezonabil să considerăm numai două nivele ale unui sistem cuantic, după cum se va vedea mai târziu în diferite aplicații.

Cazul nedegenerat

La început considerăm cazul nedegenerat (vezi fig.9.2), astfel încât $\omega_{ba} = (E_b^{(0)} - E_a^{(0)})/\hbar \neq 0$. Presupunem că $E_b^{(0)} > E_a^{(0)}$ iar sistemul cu două nivele este inițial în starea fundamentală a. Presupunem de asemenea,că la momentul $t = 0$ se aplică o perturbație H'. Sistemul de ecuații [9.10] se reduce în acest caz la un set de două ecuații cuplate de ordinul întâi

$$i\hbar\dot{c}_a(t) = H'_{aa}\, c_a(t) + H'_{ab} \exp(-i\omega_{ba} t)\, c_b(t) \qquad [9.37a]$$

$$i\hbar\dot{c}_b(t) = H'_{ba} \exp(i\omega_{ba} t)\, c_a(t) + H'_{bb}\, c_b(t) \qquad [9.37b]$$

unde λ a fost luat egal cu unu, $\lambda = 1$. Condiţia iniţială ca sistemul să fie în starea a înainte de aplicarea perturbaţiei cere ca

$$c_a(t \le 0) = 1, \qquad c_b(t \le 0) = 0. \qquad [9.38]$$

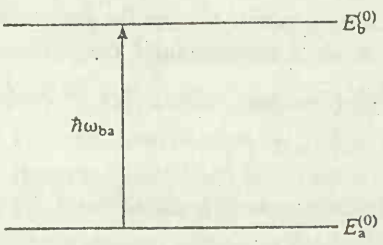


Fig.9.2 Un sistem cu două nivele energetice neperturbate $E_a^{(0)} \neq E_b^{(0)}$. Frecvenţa unghiulară Bohr ω_{ba} este astfel încât $\omega_{ba} = (E_b^{(0)} - E_a^{(0)})/\hbar$

Ecuaţiile [9.37] sunt suficient de simple pentru a fi rezolvate exact în formă analitică. După câteva prelucrări algebrice (vezi Problema 9.4), găsim că soluţiile lui $c_a(t)$ şi $c_b(t)$ care satisfac condiţiile iniţiale [9.38], sunt date de

$$c_a(t) = \exp(-i\alpha t)\left[\cos\beta t + i\frac{\gamma}{\beta}\sin\beta t\right] \qquad [9.39a]$$

şi

$$c_b(t) = -i\frac{H'_{ba}}{\hbar\beta}\exp[-i(\alpha - \omega_{ba})t]\sin\beta t \qquad [9.39b]$$

unde

$$\alpha = \frac{1}{2\hbar}(H'_{aa} + H'_{bb} + \hbar\omega_{ba}) \qquad [9.40a]$$

$$\beta = \frac{1}{\hbar}\left[\frac{1}{4}(H'_{bb} - H'_{aa} + \hbar\omega_{ba})^2 + \left|H'_{ba}\right|^2\right]^{1/2} \qquad [9.40b]$$

şi

$$\gamma = \frac{1}{2\hbar}(H'_{bb} - H'_{aa} + \hbar\omega_{ba}) = \alpha - H'_{aa}/\hbar. \qquad [9.40c]$$

Probabilitatea de aflare a sistemului în starea fundamentală a la timpul $t > 0$ este dată atunci de

$$\left|c_a(t)\right|^2 = \cos^2\beta t + \left(\frac{\gamma}{\beta}\right)^2 \sin^2\beta t =$$

$$= 1 - \frac{\left|H'_{ba}\right|^2}{\hbar^2\gamma^2 + \left|H'_{ba}\right|^2}\sin^2\beta t \qquad [9.41]$$

unde s-a folosit faptul că $\beta^2 - \gamma^2 = |H'_{ba}|^2/\hbar^2$. Probabilitatea de găsire a sistemului în starea excitată b la timpul t (probabilitatea ca să aibă loc tranziţia $a \to b$) este

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$P_{ba}(t) = |c_b(t)|^2 = \frac{|H'_{ba}|^2}{\hbar^2\beta^2}\sin^2\beta t = \frac{|H'_{ba}|^2}{\hbar^2\gamma^2 + |H'_{ba}|^2}\sin^2\beta t \qquad [9.42]$$

şi se verifică imediat, din [9.41] şi [9.42], că $|c_a(t)|^2 + |c_b(t)|^2 = 1$. Mai observăm faptul că sistemul oscilează între cele două nivele cu perioada $T = \pi/\beta$.

Pentru că am obţinut rezultate exacte în cadrul acestui model putem acum verifica acurateţea tratării perturbative în ordinul întâi. Din condiţiile iniţiale avem că $c_a^{(0)} = 1$ şi $c_b^{(0)} = 0$. De aici, folosindu-ne de [9.20], găsim că în ordinul întâi al perturbaţiilor

$$c_a(t) \cong c_a^{(0)} + c_a^{(1)}(t) = 1 + (i\hbar)^{-1}H'_{aa}t \cong \exp\left(-\frac{i}{\hbar}H'_{aa}t\right) \qquad [9.43a]$$

şi

$$c_b(t) \cong c_b^{(1)}(t) = \frac{H'_{ba}}{\hbar\omega_{ba}}[1 - \exp(i\omega_{ba}t)] \qquad [9.43b]$$

Se vede uşor că aceste rezultate sunt în acord cu expresiile exacte [9.39] pentru ordinul întâi în H' şi valori mici ale timpului t (Problema 9.5).

Cazul degenerat

Revenim la situaţia în care cele două nivele de energie sunt degenerate, încât $E_a^{(0)} = E_b^{(0)} = E^{(0)}$. Ca un exemplu simplu vom considera cazul în care $H'_{aa} = H'_{bb} = 0$, iar H'_{ba} este real şi pozitiv. Folosind rezultatul studiului nivelelor de energie dublu degenerate, efectuat în secţiunea 8.2, găsim că funcţiile de undă corecte în ordinul zero normate sunt

$$\chi_a^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_a^{(0)} + \psi_b^{(0)}) \qquad [9.44a]$$

şi

$$\chi_b^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_a^{(0)} - \psi_b^{(0)}) \qquad [9.44b]$$

energiile corespunzătoare fiind date în primul ordin al teoriei perturbaţiilor de $E^{(0)} + H'_{ba}$ şi, respectiv, de $E^{(0)} - H'_{ba}$.

Fie $\Psi(t)$ funcţia de undă dependentă de timp a sistemului [1] şi presupunem că la momentul iniţial $t = 0$ sistemul este în starea proprie $\psi_a^{(0)}$, astfel încât

$$\Psi(t = 0) = \psi_a^{(0)}. \qquad [9.45]$$

Deoarece $\chi_a^{(0)}\exp[-i(E^{(0)} + H'_{ba})t/\hbar]$ şi $\chi_b^{(0)}\exp[-i(E^{(0)} - H'_{ba})t/\hbar]$ sunt (aproximativ) stări staţionare, putem scrie funcţia de undă $\Psi(t)$, pentru $t > 0$, ca o superpoziţie liniară

$$\Psi(t) = c_1\chi_a^{(0)}\exp[-i(E^{(0)} + H'_{ba})t/\hbar] + c_2\chi_b^{(0)}\exp[-i(E^{(0)} - H'_{ba})t/\hbar], \qquad [9.46]$$

Coeficienţii c_1 şi c_2 se obţin uşor din condiţia [9.45] şi relaţiile [9.44]. Într-adevăr,

[1] Pentru a simplifica notaţia, indicăm în mod explicit numai dependenţa de timp a lui Ψ.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\Psi(t=0) = c_1\chi_a^{(0)} + c_2\chi_b^{(0)} = \\ = c_1\frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_a^{(0)} + \psi_b^{(0)}) + c_2\frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_a^{(0)} - \psi_b^{(0)}) = \psi_a^{(0)} \qquad [9.47]$$

care dă $c_1 = c_2 = 2^{-1/2}$. De aici

$$\Psi(t) = \frac{1}{\sqrt{2}}\chi_a^{(0)}\exp[-\mathrm{i}(E^{(0)} + H'_{ba})t/\hbar] + \frac{1}{\sqrt{2}}\chi_b^{(0)}\exp[-\mathrm{i}(E^{(0)} - H'_{ba})t/\hbar] = \\ = \exp(-\mathrm{i}E^{(0)}t/\hbar)\frac{1}{\sqrt{2}}[\chi_a^{(0)}\exp(-\mathrm{i}H'_{ba}t/\hbar) + \chi_b^{(0)}\exp(\mathrm{i}H'_{ba}t/\hbar)] = \qquad [9.48]$$

$$= \exp(-\mathrm{i}E^{(0)}t/\hbar)[\psi_a^{(0)}\cos(H'_{ba}t/\hbar) - \mathrm{i}\psi_b^{(0)}\sin(H'_{ba}t/\hbar)].$$

La $t = 0$ această funcţie de undă este sigur egală cu $\psi_a^{(0)}$. Pe măsură ce trece timpul, creşte ponderea funcţiei $\psi_b^{(0)}$, ceea ce înseamnă că au loc tranziţii de la $\psi_a^{(0)}$ la $\psi_b^{(0)}$. Când $t = \pi\hbar/(2H'_{ba})$, sistemul este în întregime în starea $\psi_b^{(0)}$, pe urmă se îndreaptă din nou spre $\psi_a^{(0)}$ şi este complet în această stare după timpul $t = \pi\hbar/H'_{ba}$. Astfel, sistemul *oscilează* între cele două stări $\psi_a^{(0)}$ şi $\psi_b^{(0)}$ cu frecvenţa

$$\nu = \frac{H'_{ba}}{\pi\hbar} \qquad [9.49]$$

proporţională cu termenul de cuplaj H'_{ba}. Această oscilaţie se mai numeşte şi *rezonanţă* între cele două nivele degenerate.

Să comparăm rezultatele de mai sus cu predicţiile teoriei perturbaţiilor dependente de timp în ordinul întâi. În aceasta din urmă, coeficientul c_b al stării staţionare $\psi_b^{(0)}\exp(-\mathrm{i}E^{(0)}t/\hbar)$ creşte liniar cu timpul, în acord cu [9.35]. Uitându-ne la [9.48], vedem că

$$c_b(t) = -\mathrm{i}\sin(H'_{ba}t/\hbar) \qquad [9.50]$$

care, într-adevăr, se reduce la [9.35] pentru valori mici ale timpului. Cu toate acestea, pe măsură ce timpul trece, rezultatul [9.35] începe să devieze faţă de [9.50], indicând că teoria perturbaţiilor nu mai este bună.

Tranziţii spre un grup de stări finale. Regula de aur.

În loc să considerăm tranziţii spre o stare particulară b, cum am făcut până acum, adesea este necesar să ne interesăm de tranziţii către un *grup* η de stări finale a căror energie E_n se află într-un interval dat $(E_b^{(0)} - \eta, E_b^{(0)} + \eta)$ centrată în jurul valorii $E_b^{(0)}$. Acest lucru se întâmplă, de exemplu, când se studiază tranziţii spre stări ce aparţin *spectrului continuu*.

Să notăm prin $\rho_n(E_n)$ densitatea de nivele pe scara energiei, astfel încât $\rho_n(E_n)\,\mathrm{d}E_n$ să fie numărul de stări finale n într-un interval $\mathrm{d}E_n$ ce conţine energia E_n. Vom presupune în continuare că perturbaţia H' este constantă în timp, cu excepţia intervalului în care este aplicată la $t = 0$ şi retrasă la timpul t. Probabilitatea de tranziţie de ordinul întâi $P_{ba}^{(0)}(t)$ din starea a către un grup de stări finale n care au energiile în intervalul $(E_b^{(0)} - \eta, E_b^{(0)} + \eta)$ centrate în jurul lui $E_b^{(0)}$ se obţine multiplicând $P_{na}^{(0)}(t)$, aşa cum este dat de [9.24], cu $\rho_n(E_n)\,\mathrm{d}E_n$ şi integrând în raport cu E_n

$$P_{ba}^{(1)}(t) = \frac{2}{\hbar^2}\int_{E_b^{(0)}-\eta}^{E_b^{(0)}+\eta}\left|H'_{na}\right|^2 F(t,\omega_{na})\,\rho(E_n)\,\mathrm{d}E_n \qquad [9.51]$$

unde $\omega_{na} = (E_n - E_a^{(0)})/\hbar$. Presupunând că η este suficient de mic încât H'_{na} şi $\rho_n(E_n)$ să fie aproape constante pe domeniul de integrare, avem

$$P_{ba}^{(1)}(t) = \frac{2}{\hbar^2}\left|H'_{ba}\right|^2 \rho_b(E_b^{(0)})\int_{E_b^{(0)}-\eta}^{E_b^{(0)}+\eta} F(t,\omega_{na})\,\mathrm{d}E_n \qquad [9.52]$$

Presupunem că t este suficient de mare încât mărimea η să satisfacă condiţia

$$\eta \gg 2\pi\hbar/t \qquad [9.53]$$

Este clar acum din forma funcţiei $F(t, \omega)$ (vezi [9.25] şi fig.9.1) că integrala din membrul drept al lui [9.52] va fi mică cu excepţia cazului tranziţiilor care conservă energia (în limita lui $\delta E = 2\pi\hbar/t$). Din cauza relaţiei [9.53] putem scrie

$$\int_{E_b^{(0)}-\eta}^{E_b^{(0)}+\eta} F(t,\omega_{na})\,\mathrm{d}E_n \cong \hbar\int_{-\infty}^{+\infty} F(t,\omega_{na})\,\mathrm{d}\omega_{na} = \pi\hbar t \qquad [9.54]$$

unde am folosit rezultatul [9.26]. Atunci [9.52] se reduce la

$$P_{ba}^{(1)}(t) = \frac{2\pi}{\hbar^2}\left|H'_{ba}\right|^2 \rho_b(E)t \qquad [9.55]$$

cu $E = E_a^{(0)} = E_b^{(0)}$. Astfel, probabilitatea de tranziţie creşte liniar în timp pentru tranziţii ce conservă energie către un grup de stări. Trebuie să reamintim că rezultatul de mai sus are un fundament solid numai dacă condiţia [9.32], necesară în calculul nostru de perturbaţie, este îndeplinită.

Introducând *probabilitatea de tranziţie pe unitatea de timp* sau *rata tranziţiei*

$$W_{ba} = \frac{\mathrm{d}P_{ba}}{\mathrm{d}t} \qquad [9.56]$$

din [9.55] se vede că din teoria perturbaţiilor de ordinul întâi avem

$$W_{ba} = \frac{2\pi}{\hbar}\left|H'_{ba}\right|^2 \rho_b(E) \qquad [9.57]$$

Această formulă, obţinută mai întâi de P.A.M.Dirac, a fost numită mai târziu de E. Fermi "Regula de aur" a teoriei perturbaţiilor. Aici, am dedus-o în cazul unei perturbaţii H' constantă în timp (excepţând aplicarea ei la $t = 0$ şi anularea la momentul t). Cu toate acestea, după cum vom vedea mai jos, ea se poate generaliza şi în alte cazuri şi are largi aplicaţii în fizica cuantică.

9.3. PERTURBAŢII PERIODICE

Alt caz în care ecuaţiile [9.17] iau o formulă simplă apare atunci când perturbaţia $H'(t)$ este o funcţie *periodică* de timp, excepţând faptul că se aplică la $t = 0$ şi se anulează la momentul t. Vom presupune mai întâi că perturbaţia variază *sinusoidal* în timp cu frecvenţa unghiulară ω. Adică

$$H'(t) = \hat{H}'\sin\omega t = A\exp(\mathrm{i}\omega t) + A^\dagger\exp(-\mathrm{i}\omega t) \qquad [9.58]$$

unde H' este un operator hermitic independent de timp iar $A = (1/2\mathrm{i})H'$. Se presupune că sistemul se află iniţial (pentru $t \le 0$) în starea neperturbată $\psi_a^{(0)}$, cu energia $E_a^{(0)}$, încât condiţiile iniţiale sunt $c_a(t \le 0) = 1$ şi $c_b(t \le 0) = 0$, pentru $b \ne a$.

În concordanţă cu [9.19] avem $|c_a(t)|^2 \cong 1$ pentru $t > 0$. Pentru a găsi coefi-

cientul $c_b^{(1)}(t)$, la $t > 0$ şi $b \neq a$, substituim [9.58] în [9.17.*b*] şi folosim faptul că $t_0 = 0$. Obţinem

$$c_b^{(1)}(t) = (i\hbar)^{-1}\left\{A_{ba}\int_0^t \exp[i(\omega_{ba}+\omega)t']\,dt' + A_{ba}^{\dagger}\int_0^t \exp[i(\omega_{ba}-\omega)t']\,dt'\right\} \qquad [9.59]$$

unde $A_{ba} = \left\langle \psi_b^{(0)} \middle| A \middle| \psi_a^{(0)} \right\rangle = (2i)^{-1}\hat{H}'_{ba}$ şi $A_{ba}^{\dagger} = A_{ab}^{*}$. Efectuând integralele, găsim că

$$c_b^{(1)}(t) = A_{ba}\frac{1-\exp[i(E_b^{(0)}-E_a^{(0)}+\hbar\omega)t/\hbar]}{E_b^{(0)}-E_a^{(0)}+\hbar\omega} + \\ + A_{ba}^{\dagger}\frac{1-\exp[i(E_b^{(0)}-E_a^{(0)}-\hbar\omega)t/\hbar]}{E_b^{(0)}-E_a^{(0)}-\hbar\omega} \qquad [9.60]$$

unde am folosit faptul că $\omega_{ba} = E_b^{(0)} - E_a^{(0)}$. Din [9.18] probabilitatea de tranziţie în ordinul întâi corespunzătoare este

$$P_{ba}^{(1)}(t) = \left| A_{ba}\frac{1-\exp[i(E_b^{(0)}-E_a^{(0)}+\hbar\omega)t/\hbar]}{E_b^{(0)}-E_a^{(0)}+\hbar\omega} + \right. \\ \left. + A_{ba}^{\dagger}\frac{1-\exp[i(E_b^{(0)}-E_a^{(0)}-\hbar\omega)t/\hbar]}{E_b^{(0)}-E_a^{(0)}-\hbar\omega}\right|^2. \qquad [9.61]$$

Este clar din relaţiile de mai sus că, dacă t este suficient de mare, probabilitatea de a găsi sistemul în starea b va fi suficient de mare numai dacă numitorul unuia sau altuia din cei doi termeni din membrul drept al relaţiei [9.60] este apropiat de zero. Mai mult, presupunând că $E_b^{(0)} \neq E_a^{(0)}$ (astfel încât $E_a^{(0)}$ şi $E_b^{(0)}$ nu sunt degenerate), ambii numitori nu pot fi simultan apropiaţi de zero. Astfel, neglijarea interferenţei dintre cei doi termeni în calculul probabilităţii de tranziţie constituie o aproximaţie bună (vom reveni la această discuţie mai în detaliu, mai jos). Dacă energia $E_b^{(0)}$ se află într-o mică bandă în jurul valorii

$$E = E_a^{(0)} + \hbar\omega \qquad [9.62]$$

numai al doilea termen în [9.60] va avea o mărime apreciabilă, probabilităţile de tranziţie corespunzătoare fiind date de

$$P_{ba}^{(1)}(t) = \frac{2}{\hbar^2}\left|A_{ba}^{\dagger}\right|^2 F(t, \omega_{ba}-\omega). \qquad [9.63]$$

Principala diferenţă faţă de expresia [9.24], obţinută pentru o perturbaţie independentă de timp, este aceea că frecvenţa unghiulară ω_{ba} a fost acum înlocuită cu $\omega_{ba} - \omega$. Din proprietăţile funcţiei $F(t, \omega)$, care au fost discutate începând cu [9.25], este evident că probabilitatea de tranziţie [9.63] va fi semnificativă numai dacă $E_b^{(0)}$ este localizată într-un interval cu lărgimea $2\pi\hbar/t$ în jurul valorii $E_a^{(0)} + \hbar\omega$. Deci, probabilitatea de tranziţie în ordinul întâi [9.63] va fi apreciabilă dacă sistemul *absoarbe* o cantitate de energie dată de $\hbar\omega = E_b^{(0)} - E_a^{(0)}$ (cu o nedeterminare de $2\pi\hbar/t$) δ. Acest lucru, desigur, nu este altceva decât regula frecvenţei a lui Bohr [1.52]. Când ea este satisfăcută în mod exact, se zice că apare o *rezonanţă* şi vedem din [9.63] şi [9.25] că probabilitatea de tranziţie în ordinul întâi creşte în mod pătratic cu timpul în acord cu formula

$$P_{ba}^{(1)}(t) = \frac{|A_{ba}|}{\hbar^2} t^2 = \frac{|H'_{ba}|}{4\hbar^2} t^2. \qquad [9.64]$$

În acelaşi fel, dacă energia $E_b^{(0)}$ se află într-un interval mic în jurul valorii

$$E = E_a^{(0)} - \hbar\omega \qquad [9.65]$$

numai primul termen din membrul drept al relaţiei [9.60] va fi semnificativ. Probabilitatea de tranziţie corespunzătoare în ordinul întâi va fi dată de

$$P_{ba}^{(1)}(t) = \frac{2}{\hbar^2} \left|A_{ba}\right|^2 F(t, \omega_{ba} + \omega) \qquad [9.66]$$

şi va fi semnificativă numai dacă sistemul a *emis* o cantitate de energie dată de $\hbar\omega = E_b^{(0)} - E_a^{(0)}$ (cu o nedeterminare de $2\pi\hbar/t$). Apare iarăşi o rezonanţă în cazul în care această relaţie este satisfăcută exact, în care caz probabilitatea de tranziţie [9.66] creşte pătratic cu timpul. Precizăm că în practică t este suficient de mare ($t \gg 2\pi/\omega$), astfel încât cele două benzi cu lărgimea $2\pi\hbar/t$ din jurul valorilor [9.62] şi [9.65] nu se suprapun. În acest mod, neglijarea interferenţei duble dintre cei doi termeni din membrul drept al relaţiei [9.61], atunci când îl calculăm pe $P_{ba}^{(1)}$, este într-adevăr justificată.

Ca şi în cazul perturbaţiei independente de timp, se pot considera tranziţii spre un *grup* de stări finale a căror energie E_n se află într-un interval $(E_b^{(0)} - \eta,\ E_b^{(0)} + \eta)$ din jurul valorii $E_b^{(0)} = E_a^{(0)} + \hbar\omega$ (pentru absorbţie) sau $E_b^{(0)} = E_a^{(0)} - \hbar\omega$ (pentru emisie) cu $\eta \gg 2\pi\hbar/t$. Fie $\rho_n(E_n)$ densitatea nivelelor E_n pe scara energiei. În condiţii similare celor discutate mai sus în cazul perturbaţiei independente de timp, se poate defini probabilitatea de tranziţie pe unitatea de timp (rata de tranziţie). Când sistemul *absoarbe* o energie $\hbar\omega \cong E_b^{(0)} - E_a^{(0)}$, această rată de tranziţie este dată în primul ordin de (Problema 9.6)

$$W_{ba} = \frac{2\pi}{\hbar} \left|A_{ba}^{\dagger}\right|^2 \rho_b(E) \qquad [9.67]$$

unde $E = E_a^{(0)} + \hbar\omega$. Este clar că expresia de mai sus reprezintă generalizarea Regulii de aur [9.57]. În mod similar când sistemul *emite* energia $\hbar\omega \cong E_a^{(0)} - E_b^{(0)}$ prin tranziţii către un grup final de stări, rata de tranziţie corespunzătoare este dată (în aceleaşi condiţii) de

$$W_{ba} = \frac{2\pi}{\hbar} \left|A_{ba}\right|^2 \rho_b(E) \qquad [9.68]$$

cu $E = E_a^{(0)} - \hbar\omega$.

Până acum am considerat doar o perturbaţie $H'(t)$ care este o funcţie sinusoidală de timp. Totuşi generalizarea rezultatelor de mai sus la o perturbaţie $H'(t)$, care este o funcţie oarecare, dar periodică în timp, este imediată. Într-adevăr, putem dezvolta pe $H'(t)$ în serie Fourier (vezi Anexa A)

$$H'(t) = \sum_{n=1}^{\infty} [A_n \exp(in\omega t) + A_n^{\dagger} \exp(-in\omega t)] \qquad [9.69]$$

unde operatorii A_n sunt independenţi de timp. Pentru intervale de timp suficient de mari, nu există interferenţă între contribuţiile la probabilitatea de tranziţie a diferiţilor termeni ai acestei dezvoltări, deoarece fiecare termen corespunde unui transfer diferit de energie. Un termen de tipul $A_n \exp(in\omega t)$ va conduce deci la *emisia* de către sistem a unei energii

BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITARA IAŞI

$n\hbar\omega = E_a^{(0)} - E_b^{(0)}$ (cu o nedeterminare $2\pi\hbar/t$), în timp ce un termen de forma $A_n^\dagger \exp(-\mathrm{i}\, n\omega t)$ corespunde unei absorbţii de către sistem a unei energii $n\hbar\omega = E_b^{(0)} - E_a^{(0)}$ (în limita lui $2\pi\hbar/t$). Probabilităţile corespunzătoare de tranziţie în ordinul întâi se obţin uşor, fie pentru tranziţii către o stare dată b, fie către un grup de stări finale.

Un sistem cu două nivele sub acţiunea unei perturbaţii armonice

Ca o aplicaţie simplă a conceptelor dezvoltate mai sus, să considerăm un sistem cu două nivele, cu energiile neperturbate $E_a^{(0)} < E_b^{(0)}$ şi funcţiile proprii corespunzătoare $\psi_a^{(0)}$ şi, respectiv $\psi_b^{(0)}$. Cu sistemul iniţial în starea a, la $t = 0$ se aplică o perturbaţie de forma [9.58]. Punând $\lambda = 1$ în [9.10], vom obţine două ecuaţii cuplate

$$\begin{aligned} \mathrm{i}\hbar\dot{c}_a(t) = {} & \{A_{aa}\exp(\mathrm{i}\omega t) + A_{aa}^\dagger \exp(-\mathrm{i}\omega t)\}\, c_a + \\ & + \{A_{ab}\exp(\mathrm{i}\Delta\omega t) + A_{ab}^\dagger \exp[-\mathrm{i}(\omega + \omega_{ba})t]\}\, c_b \end{aligned} \qquad [9.70a]$$

şi

$$\begin{aligned} \mathrm{i}\hbar\dot{c}_b(t) = {} & \{A_{ba}\exp[\mathrm{i}(\omega_{ba} + \omega)t] + A_{ba}^\dagger \exp(-\mathrm{i}\Delta\omega t)\}\, c_a + \\ & + \{A_{bb}\exp(\mathrm{i}\omega t) + A_{bb}^\dagger \exp[-\mathrm{i}\omega t]\}\, c_b \end{aligned} \qquad [9.70b]$$

unde $\omega_{ba} = \left(E_b^{(0)} - E_a^{(0)}\right)/\hbar$ şi a fost introdusă şi o frecvenţă de "dezacord" *)

$$\Delta\omega = \omega - \omega_{ba}\,. \qquad [9.71]$$

Trebuie să rezolvăm sistemul [9.70] cu următoarele condiţii iniţiale

$$c_a(t \le 0) = 1 \qquad c_b(t \le 0) = 0\,. \qquad [9.72]$$

Ecuaţiile [9.70] nu se pot rezolva exact, dar dacă presupunem că $|\Delta\omega| \ll \omega$ (astfel încât frecvenţa unghiulară ω să fie în permanenţă apropiată de valoarea sa de rezonanţă $\omega = \omega_{ba}$), atunci termenii în $\exp(\pm\mathrm{i}\Delta\omega t)$ vor fi mult mai importanţi decât cei în $\exp[\pm\mathrm{i}(\omega + \omega_{ba})t]$ şi $\exp(\pm\mathrm{i}\omega t)$. Şi aceasta, pentru că ultimii termeni oscilează mult mai rapid şi, în medie, dau o contribuţie mică la $\dot{c}_a$ şi $\dot{c}_b$. Este deci rezonabil să neglijăm termenii cu frecvenţă mai mare. Acest procedeu este cunoscut sub numele de *aproximaţia undei acordate*, deoarece singurii termeni reţinuţi sunt aceia în care dependenţa de timp a sistemului este în fază cu aceea a perturbaţiei. În această aproximaţie, sistemul de ecuaţii [9.70] se reduce la

$$\mathrm{i}\hbar\dot{c}_a(t) = A_{ab}\exp(\mathrm{i}\Delta\omega t)c_b \qquad [9.73a]$$

$$\mathrm{i}\hbar\dot{c}_b(t) = A_{ba}^\dagger \exp(-\mathrm{i}\Delta\omega t)c_a \qquad [9.73b]$$

unde $A_{ab} = (2\mathrm{i})^{-1}\hat{H}'_{ab} = (2\mathrm{i})^{-1}\hat{H}'^*_{ba}$ şi $A_{ba}^\dagger = A_{ab}^*$. Acest sistem, care este mult mai simplu decât [9.70], se poate rezolva exact (vezi problema 9.7). Soluţiile $c_a(t)$ şi $c_b(t)$ care satisfac condiţiile iniţiale [9.72] sunt

$$c_a(t) = \exp(\mathrm{i}\Delta\omega t/2)\left[\cos(\omega_R t/2) - \mathrm{i}\left(\frac{\Delta\omega}{\omega_R}\right)\sin(\omega_R t/2)\right] \qquad [9.74a]$$

şi

*) "detuning" în original, în limba engleză (N.T.)

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$c_b(t) = \frac{H'_{ba}}{\hbar\omega_R} \exp(-i\Delta\omega t/2) \sin(\omega_R t/2) \qquad [9.74b]$$

unde

$$\omega_R = \left[(\Delta\omega)^2 + \frac{\left|\hat{H}'_{ba}\right|^2}{\hbar^2} \right]^{1/2} = \left[(\Delta\omega)^2 + \frac{4\left|A_{ba}\right|^2}{\hbar^2} \right]^{1/2} \qquad [9.75]$$

a fost numită de către Rabi "frecvenţa de răsturnare"*).

În acest fel, probabilitatea de a găsi sistemul la timpul $t > 0$ în starea a este dată de

$$\left|c_a(t)\right|^2 = \cos^2(\omega_R t/2) + \frac{(\Delta\omega)^2}{\omega_R^2} \sin^2(\omega_R t/2) \qquad [9.76]$$

în timp ce probabilitatea de a găsi sistemul în starea b (adică probabilitatea tranziţiei $a \to b$) este

$$P_{ba}(t) = \left|c_b(t)\right|^2 = \frac{\left|\hat{H}'_{ba}\right|^2}{\hbar^2\omega_R^2} \sin^2(\omega_R t/2). \qquad [9.77]$$

După cum era de aşteptat, excitarea reprezintă un proces tipic de *rezonanţă*, deoarece probabilitatea [9.77] descreşte rapid atunci când valoarea absolută $|\Delta\omega|$ a frecvenţei de dezacord creşte. Iarăşi, este uşor de verificat din [9.75] - [9.77] că $|c_a(t)|^2 + |c_b(t)|^2 = 1$, şi că sistemul oscilează cu perioada $T = 2\pi/\omega_R$ între cele două nivele.

Acum, că am obţinut rezultate "exacte" ale acestei probleme (în aproximaţia undei acordate), le putem compara cu acelea care se obţin în cadrul teoriei perturbaţiilor în ordinul întâi. Folosind relaţia [9.19], se găseşte că în ordinul întâi al perturbaţiilor $|c_a(t)|^2 \cong 1$, în concordanţă cu [9.76] când $\omega_R t \ll 1$. Din [9.63] şi [9.25] observăm că probabilitatea de tranziţie în ordinul întâi este dată de

$$P_{ba}^{(1)}(t) = \frac{2}{\hbar^2}\left|A_{ba}^{\dagger}\right|^2 F(t,\Delta\omega) = \frac{\left|\hat{H}'_{ba}\right|^2}{\hbar^2(\Delta\omega)^2} \sin^2(\Delta\omega t/2). \qquad [9.78]$$

Dacă $\Delta\omega \neq 0$, acest rezultat este în acord cu [9.77] cu condiţia ca perturbaţia să fie suficient de slabă încât să se poată considera $\omega_R \cong \Delta\omega$ (vezi [9.75]). La rezonanţă ($\Delta\omega = 0$), se vede că $P_{ba}^{(1)}(t)$ creşte pătratic cu timpul, în acord cu [9.64]. După cum era de aşteptat, acest rezultat este în acord cu expresia "exactă" [9.77] numai pentru durate suficient de mici.

9.4. APROXIMAŢIA ADIABATICĂ

Metoda perturbaţiilor dependente de timp pe care am studiat-o până acum se bazează pe ipoteza că mărimea părţii dependente de timp a perturbaţiei din hamiltonian, $\lambda H'(t)$, este mică. În această secţiune, ca şi în următoarea, vom studia metode de aproximare al căror parametru cheie este *rata de variaţie* a hamiltonianului H al sistemului. Începem această discuţie cu presupunerea că H variază foarte *încet în timp*. Atunci este de aşteptat ca soluţiile aproximative ale ecuaţiei Schrödinger dependentă de timp

*) "flopping frequency" în engleză, în original. Termenul provine din sistemele de spin 1/2. (N.T.)

BCU Cluj / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = H(t)\,\Psi \qquad [9.79]$$

să se poată obţine în termenii funcţiilor proprii $\psi_k(t)$ ale hamiltonianului "instantaneu", astfel încât [2]

$$H(t)\,\psi_k(t) = E_k(t)\,\psi_k(t) \qquad [9.80]$$

la orice moment de timp. Atunci, considerente fizice ne fac să ne aşteptăm ca, în cazul când hamiltonianul $H(t)$ se modifică foarte lent în timp, un sistem ce este iniţial (la $t = t_0$) într-o stare discretă nedegenerată $\psi_a(t_0)$ cu energia $E_a(t_0)$ are o probabilitate mare de a trece în starea corespunzătoare $\psi_a(t)$ cu energia $E_a(t)$, la timpul t, fără a efectua o tranziţie.

Pentru a demonstra această afirmaţie, adesea numită şi *teorema adiabatică*, ne vom folosi de *aproximaţia adiabatică* dezvoltată de M.Born şi V.Fock în 1928. Presupunând că funcţia de undă Ψ este cunoscută la $t = t_0$, vom dezvolta pe Ψ la $t \geq t_0$ în termenii funcţiilor proprii "instantanee" $\psi_k(t)$ astfel

$$\Psi = \sum_k C_k(t)\,\psi_k(t) \exp\left[-\frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{t} E_k(t')\,dt'\right] \qquad [9.81]$$

unde se consideră că ψ_k formează un set complet, ortonormat.

Considerăm că nivelele de energie instantanee $E_k(t)$ sunt nedegenerate şi formează un spectru în întregime discret. Atragem atenţia că termenul "nivele de energie" are numai un sens formal, întrucât în cazul unui hamiltonian dependent de timp, energia nu se conservă. Substituind dezvoltarea [9.81] în ecuaţia Schrödinger [9.79] avem

$$i\hbar \sum_k \left(\dot{C}_k \psi_k + C_k \frac{\partial \psi_k}{\partial t} - \frac{i}{\hbar} C_k \psi_k E_k\right) \exp\left[-\frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{t} E_k(t')\,dt'\right] =$$

$$= H(t) \sum_k C_k \psi_k \exp\left[-\frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{t} E_k(t')\,dt'\right] \qquad [9.82]$$

unde punctul, ca de obicei, înseamnă derivata în raport cu timpul. Folosind [9.80], vedem că membrul drept al acestei ecuaţii anulează ultimul termen din membrul stâng. Înmulţind ambii membri ai [9.82] cu $\psi_b^*(t)$, unde funcţia $\psi_b(t)$ este un membru al setului de funcţii proprii "instantanee" $[\psi_k(t)]$, integrând peste coordonatele sistemului şi folosind faptul că $\langle \psi_b | \psi_k \rangle = \delta_{bk}$, aflăm că

$$\dot{C}_b(t) = -\sum_k C_k(t) \exp\left\{\frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{t} [E_b(t') - E_k(t')]\,dt'\right\} \left\langle \psi_b \left| \frac{\partial \psi_k}{\partial t} \right. \right\rangle. \qquad [9.83]$$

Setul de ecuaţii [9.83] pentru toate valorile lui b constituie un sistem de ecuaţii cuplate, diferenţiale, de ordinul întâi pentru coeficienţii $C_k(t)$. Vom arăta acum că termenii diagonali ($k = b$) ai acestui sistem pot fi eliminaţi fără a pierde din generalitate. Pentru a dovedi acest lucru, să considerăm mai întâi mărimea

$$\alpha_k(t) = \left\langle \psi_k \left| \frac{\partial \psi_k}{\partial t} \right. \right\rangle. \qquad [9.84]$$

Folosind condiţia de normare

$$\langle \psi_k(t) | \psi_k(t) \rangle = 1 \qquad [9.85]$$

şi, derivând această ecuaţie în raport cu timpul, avem

[2] În scrierea ecuaţiei [9.80], dependenţa lui H şi ψ_k de alte variabile în afara lui t a fost omisă pentru simplitate.

$$\left\langle \frac{\partial \psi_k}{\partial t} \middle| \psi_k \right\rangle + \left\langle \psi_k \middle| \frac{\partial \psi_k}{\partial t} \right\rangle = \alpha_k^*(t) + \alpha_k(t) = 0 \qquad [9.86]$$

astfel încât $\alpha_k(t)$ este pur imaginar şi se poate scrie sub forma $\alpha_k(t) = i\beta_k(t)$, unde $\beta_k(t)$ este real. Să operăm acum asupra coeficienţilor $C_k(t)$ cu transformarea de fază

$$C_k'(t) = C_k(t) \exp\left[i \int_{t_0}^{t} \beta_k(t')\, dt' \right]. \qquad [9.87]$$

Folosind [9.83], [9.87] şi faptul că $\alpha_b(t) = \langle \psi_b | \partial \psi_b / \partial t \rangle = i\beta_b(t)$, vedem că noii coeficienţi $C_k'(t)$ satisfac setul de ecuaţii

$$\dot{C}_b' = \sum_{k \neq b} C_k'(t) \exp\left\{ \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^{t} [E_b'(t') - E_k'(t')]\, dt' \right\} \left\langle \psi_b \middle| \frac{\partial \psi_k}{\partial t} \right\rangle \qquad [9.88]$$

unde noile energii "instantanee" $E_k'(t)$ sunt date de

$$E_k'(t) = E_k(t) + \hbar\beta_k(t). \qquad [9.89]$$

De reţinut că transformarea de fază [9.87] asupra coeficienţilor $C_k(t)$ conduce la o modificare a fazei

$$\psi_k' = \psi_k \exp\left[-i \int_{t_0}^{t} \beta_k(t')\, dt' \right] \qquad [9.90]$$

a funcţiilor proprii ψ_k. Deoarece fazele funcţiilor proprii ψ_k sunt arbitrare la orice moment de timp, putem efectua această modificare a fazei pentru toate ψ_k. De acum încolo vom presupune că acest lucru a fost deja făcut şi omitem accentele.

Începem acum examinarea mărimilor $\langle \psi_b | \partial \psi_k / \partial t \rangle$ când $k \neq b$. Întâi de toate, prin derivarea lui [9.80] în raport cu timpul, avem

$$\frac{\partial H}{\partial t} \psi_k + H \frac{\partial \psi_k}{\partial t} = \frac{\partial E_k}{\partial t} \psi_k + E_k \frac{\partial \psi_k}{\partial t}. \qquad [9.91]$$

Efectuând produsul scalar cu ψ_b, pentru $b \neq k$ obţinem

$$\left\langle \psi_b \middle| \frac{\partial H}{\partial t} \middle| \psi_k \right\rangle + \left\langle \psi_b \middle| H \middle| \frac{\partial \psi_k}{\partial t} \right\rangle = E_k \left\langle \psi_b \middle| \frac{\partial \psi_k}{\partial t} \right\rangle \qquad [9.92]$$

Reamintind că H este hermitic şi folosind din nou [9.80], cel de al doilea termen din membrul stâng al lui [9.91] se poate scrie astfel

$$\left\langle \psi_b \middle| H \middle| \frac{\partial \psi_k}{\partial t} \right\rangle = \left\langle H\psi_b \middle| \frac{\partial \psi_k}{\partial t} \right\rangle = E_b \left\langle \psi_b \middle| \frac{\partial \psi_k}{\partial t} \right\rangle \qquad [9.93]$$

substituţia acestui rezultat în [9.92], ne dă

$$\left\langle \psi_b \middle| \frac{\partial \psi_k}{\partial t} \right\rangle = -\frac{\left(\frac{\partial H}{\partial t}\right)_{bk}}{E_b(t) - E_k(t)} = -\frac{\left(\frac{\partial H}{\partial t}\right)_{bk}}{\hbar \omega_{bk}(t)}, \qquad b \neq k \qquad [9.94]$$

unde s-a introdus notaţia

$$\left(\frac{\partial H}{\partial t}\right)_{bk} = \left\langle \psi_b \middle| \frac{\partial H}{\partial t} \middle| \psi_k \right\rangle \qquad [9.95]$$

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

şi

$$\omega_{bk}(t) = \frac{E_b(t) - E_k(t)}{\hbar}, \qquad b \neq k \tag{9.96}$$

Să observăm că $\omega_{bk}(t)$ este întotdeauna diferit de zero, deoarece nivelele de energie nu sunt degenerate. Făcând uz de [9.94] şi amintindu-ne că omitem accentele, putem retranscrie pe [9.88] sub forma

$$\dot{C}_b(t) = \sum_{k \neq b} \frac{C_k(t)}{\hbar\omega_{bk}} \left(\frac{\partial H}{\partial t}\right)_{bk} \exp\left[\, i \int_{t_0}^{t} \omega_{bk}(t')\, dt' \right]. \tag{9.97}$$

Ca şi sistemul [9.10] care a fost obţinut în secţiunea 9.1, acest sistem de ecuaţii (pentru toţi b) este strict echivalent cu ecuaţia Schrödinger dependentă de timp originală. Să ne aducem aminte că sistemul [9.10] s-a obţinut făcând ipoteza că hamiltonianul H se poate împărţi astfel: $H(t) = H_0 + \lambda H'(t)$, unde H_0 este independent de timp, precum şi prin dezvoltarea funcţiei de undă totale Ψ în termenii funcţiilor proprii $\psi_k^{(0)}$ ale lui H_0, în concordanţă cu [9.6]. În cazul de faţă se foloseşte dezvoltarea [9.81], unde $\psi_k(t)$ şi $E_k(t)$ sunt dependente de timp. Ca rezultat, mărimile $\omega_{bk}(t)$ ce apar în [9.97] depind de timp, în contrast cu frecvenţele unghiulare Bohr ω_{bk} ce apar în [9.10].

Ambele sisteme de ecuaţii [9.10] şi [9.97] sunt la fel de dificil de rezolvat exact, dar ne dau puncte convenabile de plecare pentru soluţii aproximative, dacă există "factori mici" în membrii drepţi ai ecuaţiilor. După cum s-a văzut, sistemul [9.10] reprezintă un punct de plecare convenabil, bazat pe faptul că $\lambda H'(t)$ este mic.

În contrast, sistemul [9.97] se foloseşte când $\partial H/\partial t$ este mic, adică atunci când hamiltonianul $H(t)$ se modifică încet în timp. Dacă hamiltonianul sistemului ar fi independent de timp ($\partial H/\partial t = 0$), atunci desigur că ecuaţiile [9.97] ne vor da soluţia $C_b = const.$ pentru toţi b. De aici rezultă că, dacă $\partial H/\partial t$ este nenul, dar suficient de mic, putem încerca să rezolvăm ecuaţiile [9.97] în mod aproximativ punând în membrul drept C_k egale cu nişte constante. Presupunând că sistemul este iniţial (la $t = t_0$) în starea a, substituim atunci în [9.97] valorile $C_k = \delta_{ka}$ şi obţinem

$$\dot{C}_b(t) = \hbar^{-1}\omega_{ba}^{-1}(t)\left(\frac{\partial H}{\partial t}\right)_{ba} \exp\left[i \int_{t_0}^{t} \omega_{ba}(t')\, dt' \right] \tag{9.98}$$

pentru toţi $b \neq a$. Pentru $b = a$, în aceeaşi aproximaţie avem $\dot{C}_a = 0$. Integrând ecuaţia [9.98] împreună cu condiţiile iniţiale

$$C_b(t \leq t_0) = 0, \qquad b \neq a \tag{9.99}$$

găsim că

$$C_b(t) = \hbar^{-1} \int_{t_0}^{t} dt' \omega_{ba}^{-1}(t') \left(\frac{\partial H(t')}{\partial t'}\right)_{ba} \exp\left[i \int_{t_0}^{t'} \omega_{ba}(t'')\, dt'' \right], \quad b \neq a. \tag{9.100}$$

Ne vom referi la acest rezultat ca la *aproximaţia adiabatică* a amplitudinii de probabilitate $C_b(t)$.

Din calculul de mai sus, este clar că rezultatul adiabatic [9.100] va fi corect numai dacă $|C_b(t)|$ rămâne mic. Astfel, dacă $P_{ba}(t) = |C_b(t)|^2$ reprezintă probabilitatea de tranziţie din starea iniţială a într-o stare $b \neq a$, trebuie să avem

$$P_{ba}(t) \ll 1. \tag{9.101}$$

O estimare grosieră a lui $C_b(t)$ se poate obţine uşor considerând că atât ω_{ba}, cât şi $\partial H/\partial t$ sunt independenţi de timp. Din [9.100] avem atunci

$$C_b(t) \cong (i\hbar)^{-1}\omega_{ba}^{-2}\left(\frac{\partial H}{\partial t}\right)_{ba}\{\exp[i\omega_{ba}(t-t_0)]-1\} \qquad [9.102]$$

şi de aici

$$P_{ba}(t) \cong 4\hbar^{-2}\omega_{ba}^{-4}\left|\left(\frac{\partial H}{\partial t}\right)_{ba}\right|^2 \sin^2[\omega_{ba}(t-t_0)/2]. \qquad [9.103]$$

Notăm că această probabilitate de tranziţie nu prezintă nici o creştere monotonă de-a lungul unui interval de timp mare. Mai mult, deoarece $\sin^2 x \le 1$, se poate obţine o limită superioară pentru $P_{ba}(t)$

$$P_{ba}(t) \le \frac{4\left|\left(\frac{\partial H}{\partial t}\right)_{ba}\right|^2}{\hbar^2\omega_{ba}^4}. \qquad [9.104]$$

Acum, putem formula un criteriu de valabilitate a aproximaţiei adiabatice. Deoarece $T = 2\pi/|\omega_{ba}|$ este perioada ce corespunde tranziţiei $a \to b$, vedem că

$$|\omega_{ba}|^{-1}\left(\frac{\partial H}{\partial t}\right)_{ba} = \frac{T}{2\pi}\left(\frac{\partial H}{\partial t}\right)_{ba} \qquad [9.105]$$

este elementul de matrice al variaţiei hamiltonianului în timpul $T/2\pi$. Din [9.101], [9.103] şi [9.105] putem trage concluzia că aproximaţia adiabatică este valabilă numai dacă

$$\left|\hbar^{-1}\omega_{ba}^{-2}\left(\frac{\partial H}{\partial t}\right)_{ba}\right| = \left|\frac{\frac{T}{2\pi}\left(\frac{\partial H}{\partial t}\right)_{ba}}{E_b - E_a}\right| \ll 1 \qquad [9.106]$$

ceea ce înseamnă că elementul de matrice al variaţiei lui H în timpul $T/2\pi$ trebuie să fie mic în comparaţie cu diferenţa energiilor $|E_b - E_a|$.

De remarcat că în cazul în care hamiltonianul variază extrem de lent, avem $(\partial H/\partial t)_{ba} \approx 0$. În acest caz $P_{ba} \approx 0$, astfel încât sistemul, iniţial în starea $\psi_a(t_0)$, va rămâne practic în această stare, care în timp evoluează în $\psi_a(t)$. După cum s-a menţionat mai sus, această proprietate este cunoscută sub numele de *teorema adiabatică*.

Comparaţia cu teoria perturbaţiei dependentă de timp

Să investigăm acum legătura dintre aproximaţia adiabatică şi teoria perturbaţiei dependentă de timp în ordinul întâi care a fost dezvoltată la începutul acestui capitol. Pentru a face acest lucru să presupunem că hamiltonianul sistemului se poate împărţi ca în [9.1] într-o parte neperturbată independentă de timp H_0 şi o mică perturbaţie dependentă de timp pe care o scriem ca $H'(t)$, punând astfel $\lambda = 1$ în [9.1]. Presupunem că $H'(t)$, şi deci întregul hamiltonian

$$H(t) = H_0 + H'(t) \qquad [9.107]$$

variază lent cu timpul. Mai mult, presupunem că perturbaţia H' este "aplicată" la momentul t_0 şi "anulată" la momentul t într-un mod lin. După teoria perturbaţiei dependente de timp de ordinul întâi, amplitudinea de probabilitate ca sistemul, iniţial (la $t = t_0$) în starea (neperturbată) a, să fie găsit la timpul t (sau orice moment ulterior) în starea (neperturbată) $b \neq a$ este dată de ecuaţia [9.17b]. Efectuând integrala prin părţi în membrul drept al ecuaţiei, avem

$$c_b^{(1)}(t) = (i\hbar)^{-1}\left\{-i\omega_{ba}^{-1}[H'_{ba}(t')\exp(i\omega_{ba}t')]_{t_0}^{t} + \right.$$
$$\left. + i\omega_{ba}^{-1}\int_{t_0}^{t}\left(\frac{\partial H'(t')}{\partial t'}\right)_{ba}\exp(i\omega_{ba}t')\,dt'\right\} \qquad [9.108]$$

Folosind faptul că $\partial H'/\partial t = \partial H/\partial t$ (vezi [9.107]) şi amintindu-ne că perturbaţia $H'(t')$ tinde monoton către zero la $t' = t_0$ şi la $t' = t$, găsim că [3]

$$c_b^{(1)}(t) = \hbar^{-1}\omega_{ba}^{-1}\int_{t_0}^{t}\left(\frac{\partial H'(t')}{\partial t'}\right)_{ba}\exp(i\omega_{ba}t')\,dt'. \qquad [9.109]$$

Această expresie seamănă mult cu rezultatul adiabatic [9.100]. Reamintim, totuşi, că în formula de perturbaţie frecvenţa unghiulară Bohr $\omega_{ba} = (E_b^{(0)} - E_a^{(0)})/\hbar$ corespunde energiilor $E_a^{(0)}$ şi $E_b^{(0)}$ şi este astfel independentă de timp, pe când în rezultatul adiabatic [9.100] frecvenţa unghiulară $\omega_{ba}(t) = [E_b(t) - E_a(t)]/\hbar$ corespunde energiilor "instantanee" $E_a(t)$ şi $E_b(t)$. Dacă în [9.100] frecvenţa unghiulară $\omega_{ba}(t)$ poate fi înlocuită prin valoarea sa neperturbată, atunci formulele [9.100] şi [9.109] conduc la aceeaşi probabilitate de tranziţie

$$P_{ba}(t) = \hbar^{-2}\omega_{ba}^{-2}\left|\int_{t_0}^{t}\left(\frac{\partial H'(t')}{\partial t'}\right)_{ba}\exp(i\omega_{ba}t')\,dt'\right|^2. \qquad [9.110]$$

Dacă în plus şi $\partial H/\partial t$ se presupune independent de timp, atunci [9.110] se reduce la expresia [9.103], obţinută mai sus pentru probabilitatea de tranziţie.

Un caz special interesant este acela în care perturbaţia $H'(t)$ oscilează în timp cu frecvenţa unghiulară ω în acord cu [9.58]. Atunci

$$\frac{\partial H}{\partial t} = i\omega[A\exp(i\omega t) - A^{\dagger}\exp(-i\omega t)]. \qquad [9.111]$$

Ca aproximaţia adiabatică să fie valabilă, considerăm, că oscilaţia lui H' este lentă şi deci $\partial H/\partial t$ este mic. Ca şi în secţiunea 9.3, presupunem că perturbaţia este aplicată la $t_0 = 0$. Inserând [9.111] în formula adiabatică [9.100] şi neglijând dependenţa de timp a lui ω_{ba}, găsim că

$$C_b(t) \cong \frac{\omega}{\omega_{ba}}\left[A_{ba}\frac{\exp[i(E_b^{(0)} - E_a^{(0)} + \hbar\omega)t/\hbar] - 1}{E_b^{(0)} - E_a^{(0)} + \hbar\omega} - \right.$$
$$\left. - A_{ba}^{\dagger}\frac{\exp[i(E_b^{(0)} - E_a^{(0)} - \hbar\omega)t/\hbar] - 1}{E_b^{(0)} - E_a^{(0)} - \hbar\omega}\right]. \qquad [9.112]$$

[3] Observaţi că, dacă perturbaţia H' este constantă în timp, exceptând faptul că este "aplicată" brusc la t_0 şi anulată la t, atunci al doilea termen din [9.108] se anulează şi, alegând $t_0 = 0$, regăsim rezultatul [9.20b] din secţiunea 9.2.

Din acest rezultat se vede că probabilitatea de tranziţie $P_{ba}(t) = |C_b(t)|_2$ nu creşte monoton de-a lungul unor perioade lungi de timp, cu excepţia celor două cazuri de *rezonanţă* $E_b^{(0)} = E_a^{(0)} - \hbar\omega$ şi $E_b^{(0)} = E_a^{(0)} + \hbar\omega$, când $P_{ba}(t)$ creşte pătratic în timp. Astfel, *în cazul rezonanţei teorema adiabatică este violată.* Dacă $E_b^{(0)} = E_a^{(0)} - \hbar\omega$ (emisia rezonantă), al doilea termen din paranteza din membrul drept al lui [9.112] se poate neglija şi avem $\omega/\omega_{ba} = -1$. Pe de altă parte, dacă $E_b^{(0)} = E_a^{(0)} + \hbar\omega$ (absorbţia rezonantă), se poate neglija primul termen din paranteza [9.112] şi $\omega/\omega_{ba} = +1$. Deci, vedem că în ambele cazuri rezonante [9.112] este în acord cu [9.60] care s-a obţinut cu teoria perturbaţiei dependente de timp în ordinul întâi.

Trebuie subliniat faptul că în discuţia de mai sus s-a presupus că perturbaţia $H'(t)$ din [9.107] este slabă *şi* lent variabilă în timp, caz în care s-a găsit că teoria perturbaţiei de ordinul întâi şi aproximaţia adiabatică conduc la rezultate similare. Desigur, dacă $H'(t)$ este slab, dar nu variază lent în timp, atunci avem dreptul doar de a utiliza teoria perturbaţiilor. Pe de altă parte, dacă întregul hamiltonian $H(t)$ nu se poate diviza ca în [9.107] într-o parte neperturbată H_0 şi o perturbaţie slabă $H'(t)$, dar variază lent cu timpul, atunci se poate utiliza numai metoda adiabatică.

Oscilatorul armonic electrizat într-un câmp electric dependent de timp

Ca o aplicaţie a aproximaţiei adiabatice să considerăm un oscilator armonic în care particula este încărcată electric şi este supusă acţiunii unui câmp electric $\mathscr{E}(t)$ dependent de timp, dar uniform spaţial. Dacă m este masa, iar q este sarcina particulei, hamiltonianul sistemului este

$$H(t) = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2}kx^2 - q\mathscr{E}(t)x \qquad [9.113]$$

sau

$$H(t) = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2}k[x - a(t)]^2 - \frac{1}{2}ka^2(t). \qquad [9.114]$$

unde

$$a(t) = \frac{q}{k}\mathscr{E}(t). \qquad [9.115]$$

Cu excepţia termenului $-ka^2(t)/2$ care este constant la un moment dat, hamiltonianul [9.114] este cel al unui oscilator armonic liniar cu aceeaşi frecvenţă unghiulară $\omega = (k/m)^{1/2}$ ca şi oscilatorul neperturbat (fără câmp electric), dar a cărui poziţie de echilibru este deplasată la $x = a(t)$. Funcţiile proprii ale energiei instantanee ale lui [9.114] se pot obţine din funcţiile de undă [4.160] ale oscilatorului armonic, făcând substituţia $x \to x - a$ şi astfel sunt date de expresia

$$\psi_n(x - a) = \left(\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}\,2^n n!}\right)^{1/2} \exp[-\frac{1}{2}\alpha^2(x - a)^2]\, H_n[\alpha(x - a)]. \qquad [9.116]$$

Energiile instantanee corespunzătoare sunt

$$E_n(t) = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega - \frac{1}{2}ka^2(t), \qquad n = 0, 1, 2, \ldots, \qquad [9.117]$$

şi observăm că frecvenţele unghiulare

$$\omega_{n'n} = \frac{E_{n'}(t) - E_n(t)}{\hbar} = (n' - n)\omega \qquad [9.118]$$

sunt independente de timp şi egale cu valorile lor "neperturbate" $(n' - n)\omega$.

Să considerăm că la timpul t_0 este aplicat câmpul electric $\mathscr{E}(t)$ şi că el variază lent în timp. Presupunând că oscilatorul armonic este iniţial în stare fundamentală ($n = 0$), vom folosi [9.100] pentru a evalua probabilitatea ca el să fie găsit într-o stare excitată la timpul t_1. Din [9.114], derivata în timp a hamiltonianului este

$$\frac{\partial H}{\partial t} = -k\dot{a}x \qquad [9.119a]$$

unde

$$\dot{a} = \frac{\mathrm{d}a(t)}{\mathrm{d}t} = \frac{q}{k}\frac{\mathrm{d}\mathscr{E}(t)}{\mathrm{d}t}. \qquad [9.119b]$$

Folosind [4.166], se vede că elementul de matrice $x_{n0} \equiv \langle \psi_n | x | \psi_0 \rangle$ se anulează când $n \neq 1$, în timp ce, pentru $n = 1$, avem

$$x_{10} = 2^{-1/2}\alpha^{-1} = \left(\frac{\hbar}{2m\omega}\right)^{1/2} \qquad [9.120]$$

unde am folosit faptul că $\alpha = (m\omega/\hbar)^{1/2}$ (vezi [4.126]. Singura probabilitate de tranziţie nenulă este aceea care corespunde tranziţiei $0 \rightarrow 1$.

Făcând uz de relaţiile [9.100] şi [9.118] - [9.120], această probabilitate de tranziţie este dată, la timpul t_1, de

$$P_{10}(t') = |C_b(t_1)|^2 = \hbar^{-2}\omega^{-2}\left|\exp(-\mathrm{i}\omega t_0)\int_{t_0}^{t_1}\left(\frac{\partial H}{\partial t}\right)_{10}\exp(\mathrm{i}\omega t)\,\mathrm{d}t\right|^2 = \qquad [9.121]$$

$$= \frac{q}{2m\hbar\omega^3}\left|\int_{t_0}^{t_1}\frac{\mathrm{d}\mathscr{E}(t)}{\mathrm{d}t}\exp(\mathrm{i}\omega t)\,\mathrm{d}t\right|^2.$$

Privind relaţia [9.110], observăm că acelaşi rezultat se poate obţine prin folosirea perturbaţiei de ordinul întâi, unde

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2}kx^2 \qquad [9.122]$$

este hamiltonianul oscilatorului armonic liniar în absenţa câmpului electric, cu condiţia ca perturbaţia

$$H'(t) = -q\mathscr{E}(t)x = -ka(t)x \qquad [9.123]$$

să fie "aplicată" la $t = t_0$ şi "stinsă" la timpul $t = t_1$ într-un mod lin.

Se poate obţine o estimare rapidă a posibilităţii [9.121] presupunându-se că $\mathrm{d}\mathscr{E}(t)/\mathrm{d}t$ este constantă. Atunci

$$P_{10}(t_1) \cong \frac{q^2}{2m\hbar\omega^5}\left|\frac{\mathrm{d}\mathscr{E}}{\mathrm{d}t}\right|^2 |\exp(\mathrm{i}\omega t_1) - \exp(\mathrm{i}\omega t_0)|^2 \qquad [9.124]$$

şi acum

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\frac{q^2}{2m\hbar\omega^5}\left|\frac{d\mathcal{E}}{dt}\right|^2 = \frac{k^2\dot{a}^2}{2m\hbar\omega^5} = \left(\frac{\dot{a}}{(2\hbar\omega / m)^{1/2}}\right)^2 \qquad [9.125]$$

unde mărimea $v_c = (\hbar\omega/m)^{1/2}$ este viteza maximă a unui oscilator "clasic", ce are energia de zero $\hbar\omega/2$. Astfel, condiţia de valabilitate [9.101] a aproximaţiei adiabatice va fi satisfăcută dacă poziţia de echilibru se deplasează lent în raport cu viteza v_c. în limita unei mişcări foarte lente a poziţiei de echilibru (ce corespunde unui câmp electric $\mathcal{E}(t)$ care variază lent) se vede că $P_{10} \cong 0$, astfel încât oscilatorul armonic rămâne în starea fundamentală ($n = 0$), în acord cu teorema adiabatică.

9.5. APROXIMAŢIA BRUSCĂ*

În această secţiune vom considera cazul în care hamiltonianul H al sistemului se modifică *foarte rapid* în timp. Am studiat deja în secţiunea 9.2 cazul unei perturbaţii mici care este aplicată brusc la un moment dat; vom generaliza acum această metodă, pentru a putea trata şi perturbaţii mari. Pentru a face acest lucru să considerăm mai întâi situaţia în care hamiltonianul H variază *instantaneu* la $t = 0$ de la H_0 la H_1, unde H_0 şi H_1 sunt ambii constanţi în timp. Astfel pentru $t < 0$ avem $H = H_0$, cu

$$H_0\psi_k^{(0)} = E_k^{(0)}\psi_k^{(0)} \qquad [9.126]$$

unde indicele superior zero reliefează faptul că avem de-a face cu funcţii şi valorile proprii ale lui H_0. Considerăm că funcţiile şi valorile proprii ale lui $\psi_k^{(0)}$ sunt ortonormate şi formează un set complet (care nu este în mod necesar discret). În cazul $t > 0$, avem $H = H_1$, cu

$$H_1\phi_n^{(1)} = E_k^{(1)}\phi_n^{(1)} \qquad [9.127]$$

iar funcţiile $\phi_n^{(1)}$ formează de asemenea un set complet şi ortonormat. Putem, atunci, scrie soluţia generală a ecuaţiei Schrödinger temporală pentru această problemă, astfel

$$\Psi(t) = \sum_k c_k^{(0)}\psi_k^{(0)}\exp(-iE_k^{(0)}t/\hbar), \qquad t < 0 \qquad [9.128a]$$

şi

$$\Psi(t) = \sum_n d_n^{(1)}\phi_n^{(1)}\exp(-iE_n^{(1)}t/\hbar), \qquad t > 0 \qquad [9.128b]$$

unde sumarea se face după întregul set (discret plus continuu) de funcţii proprii. Presupunând că Ψ este normată la unu, coeficienţii independenţi de timp $c^{(0)}$ şi $d_n^{(1)}$ sunt, respectiv, amplitudinile de probabilitate de găsire a sistemului în starea $\psi_k^{(0)}$ la $t < 0$ şi în starea $\phi_n^{(1)}$ $t > 0$.

Reamintim că, întrucât ecuaţia Schrödinger dependentă de timp, $i\hbar\partial\Psi/\partial t = H\Psi$ este de ordinul întâi în timp, funcţia de undă $\Psi(t)$ trebuie să fie o funcţie continuă de timp. Acest lucru este adevărat, în particular, la $t = 0$. Putem atunci egala cele două soluţii [9.128a] şi [9.128b] la $t = 0$ şi în acest mod găsim că

$$\sum_k c_k^{(0)}\psi_k^{(0)} = \sum_n d_n^{(1)}\phi_n^{(1)}. \qquad [9.129]$$

* "The Sudden Approximation" în textul original (N.T.)

Această relaţie ne permite să exprimăm coeficienţii d prin coeficienţii c. Într-adevăr, luând produsul scalar al ambilor membri din [9.129] cu o funcţie particulară $\phi_n^{(1)}$ a lui H_1, găsim că

$$d_n^{(1)} = \sum_k c_k^{(0)} \left\langle \phi_n^{(1)} \middle| \psi_k^{(0)} \right\rangle . \qquad [9.130]$$

Relaţia de mai sus este o relaţie exactă în cazul ideal al unui hamiltonian H care se modifică instantaneu la $t = 0$. În practică, modificarea lui H se petrece într-un interval finit de timp τ. Dacă acest interval este foarte mic (vom da mai jos un sens mai precis acestei afirmaţii), putem pune într-o primă aproximaţie $\tau = 0$ şi putem continua să folosim relaţia [9.130] pentru obţinerea amplitudinilor de probabilitate $d_n^{(1)}$; acest procedeu este cunoscut sub numele de *aproximaţie bruscă (rapidă)*.

Se poate obţine un criteriu simplu de valabilitate a aproximaţiei bruşte în felul următor. Să presupunem că $H = H_0$ pentru $t < 0$, $H = H_1$ pentru $t > \tau$, iar în timpul perioadei "intermediare" $0 < t < \tau$ avem $H = H_i$, unde H_i este de asemenea independent de timp. Dacă $\{\chi_l^{(i)}\}$ reprezintă un set complet, ortonormat de funcţii proprii ale lui H_i, astfel încât

$$H_i \chi_l^{(i)} = E_l^{(i)} \chi_l^{(i)} \qquad [9.131]$$

putem dezvolta soluţia generală a ecuaţiei Schrödinger dependentă de timp astfel

$$\Psi(t) = \sum_k c_k^{(0)} \psi_k^{(0)} \exp(-\mathrm{i} E_k^{(0)} t / \hbar), \qquad t < 0 \qquad [9.132a]$$

$$= \sum_l a_l^{(i)} \chi_l^{(i)} \exp(-\mathrm{i} E_l^{(i)} t / \hbar), \qquad 0 < t < \tau \qquad [9.132b]$$

$$= \sum_n d_n^{(1)} \phi_n^{(1)} \exp(-\mathrm{i} E_n^{(1)} t / \hbar), \qquad t > \tau \qquad [9.132c]$$

unde coeficienţii $a_l^{(i)}$ sunt de asemenea independenţi de timp. Exprimând faptul că funcţia de undă $\Psi(t)$ este continuă la $t = 0$, din [9.132a] şi [9.132b] obţinem

$$\sum_k c_k^{(0)} \psi_k^{(0)} = \sum_l a_l^{(i)} \chi_l^{(i)} \qquad [9.133]$$

astfel încât

$$a_l^{(i)} = \sum_k c_k^{(0)} \left\langle \chi_l^{(i)} \middle| \psi_k^{(0)} \right\rangle . \qquad [9.134]$$

În mod similar, continuitatea lui $\Psi(t)$ la $t = \tau$ ne dă, din [9.132.*b*] şi [9.132c]

$$\sum_l a_l^{(i)} \chi_l^{(i)} \exp(-\mathrm{i} E_l^{(i)} \tau / \hbar) = \sum_n d_n^{(1)} \phi_n^{(1)} \exp(\mathrm{i} E_n^{(1)} \tau / \hbar) \qquad [9.135]$$

şi luând produsul scalar al ambilor membri ai acestei relaţii cu funcţia proprie particulară $\phi_n^{(1)}$ a lui H_1, găsim că

$$d_n^{(1)} = \sum_l a_l^{(i)} \left\langle \phi_n^{(1)} \middle| \chi_l^{(i)} \right\rangle \exp[-\mathrm{i}(E_n^{(1)} - E_l^{(i)})\tau / \hbar] . \qquad [9.136]$$

Folosind [9.134] se poate scrie relaţia de mai sus şi ca

$$d_n^{(1)} = \sum_k \sum_l c_k^{(0)} \left\langle \phi_n^{(1)} \middle| \chi_l^{(i)} \right\rangle \left\langle \chi_l^{(i)} \middle| \psi_k^{(0)} \right\rangle \exp[\mathrm{i}(E_n^{(1)} - E_l^{(i)})\tau / \hbar] \qquad [9.137]$$

BUCHAREST POLYTECHNIC UNIVERSITY LIBRARY

Să comparăm rezultatul de mai sus cu expresia aproximației bruște pentru $d_n^{(1)}$, dată de [9.130]. Mai întâi de toate, să remarcăm că dacă $\tau = 0$, putem folosi relația de închidere satisfăcută de funcțiile proprii $\chi_l^{(i)}$ pentru a face în [9.137] sumarea peste l. Expresia ce rezultă pentru $d_n^{(1)}$ este aceea dată de [9.130], cum era de așteptat. Când $\tau \neq 0$ este evident că diferența dintre expresia exactă [9.137] și rezultatul aproximației rapide [9.130] provine din faptul că $\exp[i(E_n^{(1)} - E_l^{(i)})\tau/\hbar]$ diferă de unitate. Ca aproximația bruscă să fie valabilă, este atunci necesar ca τ să fie mic în comparație cu toate mărimile $\hbar/|E_n^{(1)} - E_l^{(i)}|$. Această condiție destul de complicată se poate simplifica folosind faptul că noile stări de mare energie (care ar da perioade foarte scurte) au în general o probabilitate de excitare relativ mică. Se poate obține astfel un criteriu folositor de validitate a aproximației bruște, cerând ca timpul τ să fie mic în comparație cu o perioadă tipică asociată mișcării inițiale.

Să ne întoarcem la rezultatul [9.130] al aproximației bruște. Un caz special interesant este acela în care sistemul este inițial (la $t < 0$) într-o stare staționară particulară $\psi_a^{(0)} \exp(-iE_a^{(0)}t/\hbar)$, unde $\psi_a^{(0)}$ este o stare proprie a lui H_0. Atunci $c_k^{(0)} = \delta_{ka}$, astfel încât amplitudinea de probabilitate de a găsi sistemul în starea proprie $\phi_n^{(1)}$ a lui H_1, după ce modificarea bruscă a hamiltonianului va fi avut loc, este

$$d_n^{(1)} = \left\langle \phi_n^{(1)} \middle| \psi_a^{(0)} \right\rangle \qquad [9.138]$$

Comparație cu teoria perturbației dependentă de timp

Este interesant să comparăm metoda folosită mai sus în obținerea rezultatelor [9.130] și [9.138] ale aproximației bruște cu aceea folosită în paragraful 9.2 la tratarea cazului unei perturbații $H'(t)$ care este aplicată brusc la $t = 0$ și apoi este constantă în timp. În ambele cazuri, hamiltonianul sistemului este egal cu H_0 la $t < 0$, iar soluția ecuației Schrödinger temporale se dezvoltă după setul complet de funcții proprii $\phi_k^{(0)}$ al lui H_0, astfel (vezi [9.4] și [9.128a])

$$\Psi(t) = \sum_k c_k^{(0)} \psi_k^{(0)} \exp(-iE_k^{(0)}t/\hbar), \qquad t < 0. \qquad [9.139]$$

Totuși, cele două metode diferă prin modul în care tratează situația la $t > 0$. În cazul aproximației bruște, funcția de undă $\Psi(t)$ este dezvoltată la $t > 0$ după funcțiile proprii $\psi_n^{(1)}$ ale lui H_1, și anume (vezi [9.128.*b*])

$$\Psi(t) = \sum_n d_n^{(1)} \phi_n^{(1)} \exp(-iE_n^{(1)}t/\hbar), \qquad t > 0 \qquad [9.140]$$

și se obțin amplitudinile de probabilitate (independente de timp) $d_n^{(1)}$ de găsire a sistemului în starea $\psi_n^{(1)}$ a lui H_1. Trebuie să sublinem că rezultatele [9.130] și [9.138] ale aproximației bruște sunt valabile indiferent de mărimea perturbației, cu condiția ca intervalul de timp τ să fie suficient de scurt.

Pe de altă parte, în metoda perturbativă se pleacă de la dezvoltarea exactă a lui $\Psi(t)$ după funcțiile proprii $\psi_k^{(0)}$ ale lui H_0 (vezi [9.6])

$$\Psi(t) = \sum_k c_k^{(0)}(t) \psi_k^{(0)} \exp(-iE_k^{(0)}t/\hbar), \qquad t > 0 \qquad [9.141]$$

în care coeficienţii $c_k(t)$ depind de timp deoarece perturbaţia $H'(t)$ poate provoca tranziţii între stările proprii ale hamiltonianului neperturbat H_0. În secţiunea 9.2 coeficienţii $c_k(t)$ au fost determinaţi până la primul ordin în perturbaţie, presupunând că o perturbaţie $H'(t)$ suficient de mică este aplicată la $t = 0$, iar apoi este constantă în timp. Dacă sistemul este iniţial în starea proprie $\psi_a^{(0)}$ a lui H_0 (astfel încât $c_k^{(0)} = \delta_{ka}$), amplitudinea de probabilitate în ordinul întâi, $c_b^{(1)}$, pentru a găsi sistemul la $t > 0$ într-o stare proprie diferită $\psi_b^{(0)}$ a lui H_0 este atunci dată de [9.17b].

Este de asemenea interesant de observat că, întrucât [9.140] şi [9.141] sunt două dezvoltări ale aceleiaşi funcţii de undă $\Psi(t)$ la $t > 0$, putem scrie

$$\sum_k c_k(t)\psi_k^{(0)} \exp(-iE_k^{(0)}t/\hbar) = \sum_n d_n^{(1)}\phi_n^{(1)} \exp(-iE_n^{(1)}t/\hbar), \quad t > 0. \qquad [9.142]$$

Multiplicând ambii membri ai acestei ecuaţii la stânga prin $\psi_b^{(0)*}$, integrând peste coordonatele sistemului şi folosind ortonormarea funcţiilor $\psi_k^{(0)}$, găsim că

$$c_b(t) = \sum_n d_n^{(1)} \left\langle \psi_b^{(0)} \middle| \phi_n^{(1)} \right\rangle \exp[i(E_b^{(0)} - E_n^{(1)})t/\hbar], \quad t > 0. \qquad [9.143]$$

În particular, dacă sistemul este iniţial în starea proprie $\psi_a^{(0)}$ a lui H_0, iar intervalul de timp τ este suficient de mic astfel încât aproximaţia rapidă să fie valabilă, amplitudinile de probabilitate $d_n^{(1)}$ sunt date de $d_n^{(1)} = \left\langle \phi_n^{(1)} \middle| \psi_a^{(0)} \right\rangle$ (vezi [9.138]), şi avem

$$c_b(t) = \sum_n \left\langle \psi_b^{(0)} \middle| \phi_n^{(1)} \right\rangle \left\langle \phi_n^{(1)} \middle| \psi_a^{(0)} \right\rangle \exp[i(E_b^{(0)} - E_n^{(1)})t/\hbar], \quad t > 0. \qquad [9.144]$$

Oscilatorul armonic electrizat într-un câmp electric dependent de timp

Ca o primă aplicaţie a aproximaţiei rapide, vom considera încă o dată oscilatorul armonic liniar încărcat electric acţionat de un câmp electric $\mathscr{E}(t)$ dependent de timp şi uniform în spaţiu. Atunci hamiltonianul acestui sistem este dat de [9.114]. La $t = 0$, câmpul electric se aplică brusc (adică, într-un timp τ mult mai mic decât ω^{-1}, unde ω este frecvenţa unghiulară a oscilatorului), iar după aceea se presupune că are o valoare constantă $\mathscr{E}_0$. Astfel, avem

$$H = H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2}kx^2, \qquad t < 0 \qquad [9.145]$$

şi

$$H = H_1 = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2}k(x-a)^2 - \frac{1}{2}ka^2, \qquad t > \tau \qquad [9.146]$$

cu

$$a = \frac{q\mathscr{E}_0}{k} = \frac{q\mathscr{E}_0}{m\omega^2} \qquad [9.147]$$

Hamiltonianul H_0 fiind cel al oscilatorului armonic liniar, funcţiile sale proprii sunt funcţiile proprii ale oscilatorului armonic $\psi_n(x)$ date de [4.160]. Presupunem că, iniţial (la $t = 0$), oscilatorul este în starea fundamentală $\psi_0(x)$. Hamiltonianul H_1 este, cu excepţia termenului constant $-ka^2/2$, cel al unui oscilator armonic liniar cu aceeaşi frecvenţă

unghiulară ω, ca şi H_0, dar care oscilează în jurul punctului $x = a$. Funcţiile proprii $\phi_n^{(1)}(x)$ ale lui H_1 sunt astfel date de

$$\phi_n^{(1)}(x) = \psi_n(x - a) \qquad [9.148]$$

unde $\psi_n\ (x - a)$ sunt funcţiile de undă "deplasate" ale oscilatorului armonic liniar [9.116], cu constanta a dată de [9.147]. Energiile proprii corespunzătoare ale lui H_1 sunt astfel date de

$$E_n^{(1)} = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega - \frac{1}{2}ka^2 = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega - \frac{q^2\mathcal{E}_0^2}{2m\omega^2}, \qquad n = 0,1,2,\ldots \qquad [9.149]$$

Să calculăm acum amplitudinea de probabilitate ca oscilatorul iniţial (la $t = 0$) în starea fundamentală $\psi_0(x)$ a lui H_0, să fie găsit în starea proprie $\phi_n^{(1)}$ a lui H_1, după ce o modificare bruscă a hamiltonianului va fi avut loc. Folosind expresia aproximaţiei rapide [9.138], cu $\psi_a^{(0)} \equiv \psi_0(x)$ şi $\phi_n^{(1)} \equiv \psi_n(x - a)$, avem

$$d_n^{(1)} = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n^*(x - a)\psi_0(x)\,dx. \qquad [9.150]$$

Această integrală se poate evalua cu ajutorul funcţiei generatoare [4.148] a polinoamelor Hermite. Rezultatul este (Problema 9.9)

$$d_n^{(1)} = \frac{(-1)^n(\alpha a)^n \exp(-\alpha^2 a^2/2)}{(2^n n!)^{1/2}} \qquad [9.151]$$

unde $\alpha = (m\omega/\hbar)^{1/2}$. Probabilitatea corespunzătoare este

$$P_n^{(1)} = \left|d_n^{(1)}\right|^2 = \frac{(\alpha a)^{2n}\exp(-\alpha^2 a^2/2)}{2^n n!} \qquad [9.152]$$

şi observăm că poate fi scrisă sub forma unei distribuţii Poisson [4]

$$P_n^{(1)} = \frac{(\bar{n})^n \exp(-\bar{n})}{n!} \qquad [9.153]$$

unde media $\bar{n}$ are valoarea

$$\bar{n} = \frac{1}{2}(\alpha a)^2 = \frac{q^2\mathcal{E}_0^2}{2m\hbar\omega^3} \qquad [9.154]$$

Calculul de mai sus a lui $P_n^{(1)}$ este valabil numai dacă timpul τ în care se modifică hamiltonianul este foarte scurt ($\tau \ll \omega^{-1}$), oricare ar fi intensitatea $\mathcal{E}$ a câmpului electric. Pentru limita în care $|q\mathcal{E}_0| \gg (m\hbar\omega^3)^{1/2}$, ce corespunde *cuplajului tare*, avem $\bar{n} \gg 1$ şi din [9.153] se vede că

$$P_0^{(1)} = \exp(-\bar{n}) \ll 1 \qquad [9.155]$$

Probabilitatea găsirii sistemului în starea fundamentală a lui H_1 după ce câmpul electric a fost aplicat este atunci foarte mică, în complet contrast cu rezultatul obţinut în secţiunea 9.4 în condiţii adiabatice (vezi discuţia ce urmează relaţiei [9.125]). De fapt, pentru $\bar{n}$ mare, maximul lui $P_n^{(1)}$ are loc la valoarea $n \cong \bar{n}$, încât nivelul energetic al lui H_1 ce este excitat cu cea mai mare probabilitate este cel cu valoarea $E_n^{(1)}$.

[4] Vezi, de exemplu, Feller (1970)

DCU - CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În cazul limită opus, $|q\mathscr{E}_0| \ll (m\hbar\omega^3)^{1/2}$, ce corespunde *cuplajului slab*, ne aşteptăm ca rezultatele aproximaţiei bruşte să concorde cu acelea ale teoriei perturbaţiilor dependente de timp în ordinul întâi. Pentru a verifica dacă într-adevăr aşa stau lucrurile, remarcăm mai întâi că o condiţie de cuplaj slab $|q\mathscr{E}_0| \ll (m\hbar\omega^3)^{1/2}$, implică $\bar{n} \ll 1$. Deci, din [9.153] probabilitatea de a găsi sistemul în starea proprie $\phi_n^{(1)} \equiv \psi_n(x - a)$ a lui H_1 după ce câmpul electric a fost aplicat este dată de

$$P_n^{(1)} \cong \frac{(\bar{n})^n}{n!} \qquad [9.156]$$

Vedem din această relaţie că $P_0^{(1)} \approx 1$. Avem de asemenea

$$P_n^{(1)} \cong \bar{n} = \frac{q^2\mathscr{E}_0^2}{2m\hbar\omega^3} \qquad [9.157]$$

încât $P_n^{(1)} \ll 1$. La valori mai mari ale lui n probabilităţile $P_n^{(1)}$ devin complet neglijabile. Acum, din [9.143] şi [9.151], se poate obţine şi probabilittea de a găsi sistemului la momentul $t = 0$ într-o stare proprie particulară a hamiltonianului *neperturbat* H_0 al oscilatorului armonic. Folosind faptul că $|\alpha a| = |q\mathscr{E}_0|/(m\hbar\omega^3)^{1/2}$ este mic în raport cu unitatea în limita cuplajului slab, se vede imediat (Problema 9.10) că singura stare proprie a lui H_0 excitată cu o probabilitate acceptabilă este prima stare excitată $\psi_1(x)$, probabilitatea de tranziţie corespunzătoare fiind

$$P_{10}(t) = |c_1(t)|^2 \cong \frac{2q^2\mathscr{E}_0^2}{m\hbar\omega^3}\sin^2(\omega t/2). \qquad [9.158]$$

Acest rezultat este în complet acord cu cel obţinut din formula [9.24] a teoriei perturbaţiei în ordinul întâi, după cum se poate uşor vedea remarcând că (*a*) perturbaţia este $H'(t) = -q\mathscr{E}_0 x$ şi (*b*) singurul element de matrice nenul al lui $H'(t)$ ce leagă starea fundamentală cu o altă stare a lui H_0 este

$$H'_{10} = -q\mathscr{E}_0 x_{10} = -q\mathscr{E}_0\left(\frac{\hbar}{2m\omega}\right)^{1/2} \qquad [9.159]$$

unde am făcut uz de [9.120].

Dezintegrarea beta a nucleelor de tritiu

O a doua ilustrare interesantă a aproximaţiei rapide este dată în următoarea problemă. Să considerăm un atom de tritiu ce conţine un nucleu ^{3}H (tritonul, notat şi cu simbolul T) şi un electron. Nucleul triton, ce are numărul de masă A = 3, conţine un proton şi doi neutroni. Este un nucleu instabil, deoarece prin emisie beta [5] se dezintegrează în nucleul ^{3}He (ce conţine doi protoni şi un neutron), un electron e^- şi un antineutrino $\bar{\nu}$. Adică

$$^3\text{H} \rightarrow {}^3\text{He} + e^- + \bar{\nu} \qquad [9.160]$$

Presupunând că atomul de tritiu este în starea sa fundamentală înainte ca dezintegrarea β a lui ^{3}H să aibă loc, care va fi influenţa acestei dezintegrări asupra electronului atomic?

Pentru a răspunde la această întrebare, să observăm mai întâi că în procesul dezintegrării β [9.160] electronul este emis din nucleul de tritiu cu o energie care, în cele

[5] Dezintegrarea beta este discutată, de exemplu, in Burcham (1979)

mai multe cazuri [6], este de ordinul a câţiva keV. Viteza v a electronului β este atunci aproape întotdeauna mult mai mare decât viteza $v_0 = \alpha c \cong c/137$ a electronului atomic în starea fundamentală a tritiului. Astfel, dacă a_0 reprezintă prima rază Bohr [1.66], electronul β va părăsi atomul într-un interval de timp $\tau \cong a_0/v$, care este mult mai mic decât perioada de timp $T = 2\pi a_0/v_0$, asociată mişcării electronului atomic. Ca rezultat, se poate spune, în toate cazurile de interes practic, că atunci când nucleul de tritiu ^{3}H se dezintegrează prin emisie beta în ^{3}He, sarcina nucleară "văzută" de electronul atomic trece instantaneu de la Ze la $Z'e$ unde $Z = 1$ iar $Z' = 2$. Atunci la $t < 0$, hamiltonianul sistemului este cel al atomului de tritiu originar

$$H = H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{Ze^2}{(4\pi\varepsilon_0)r}, \qquad Z = 1 \qquad [9.161]$$

iar pentru $t > 0$ este cel al ionului (^{3}He + e$^-$)

$$H = H_1 = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{Z'e^2}{(4\pi\varepsilon_0)r}, \qquad Z' = 2 \qquad [9.162]$$

unde m este masa electronului. Scriind relaţiile de mai sus am folosit aproximaţia masei nucleare infinite, astfel încât neglijăm efectele mici de recul.

Funcţiile proprii ale hamiltonianului H_0 şi H_1 sunt în mod clar funcţiile de undă hidrogenoide ce corespund respectiv, numărului atomic $Z = 1$ şi $Z' = 2$. Deoarece presupunem că atomul de tritiu se afla iniţial în stare fundamentală (având numerele cuantice $n = 1$, $l = 0$, $m = 0$), amplitudinile de probabilitate $d^{(1)}_{n'l'm'}$ pentru ca electronul atomic să se afle într-o stare proprie discretă ($n'l'm'$) a hamiltonianului hidrogenoid H_1 al ionului (^{3}He + e$^-$) sunt date, la $t > 0$ şi folosind [9.138], de

$$d^{(1)}_{n'l'm'} = \left\langle \psi^{(Z'=2)}_{n'l'm'} \middle| \psi^{(Z=1)}_{100} \right\rangle = \int \psi^{(Z'=2)*}_{n'l'm'}(\mathbf{r})\,\psi^{(Z=1)}_{100}(\mathbf{r})\,d\mathbf{r} \qquad [9.163]$$

unde $\psi^{(Z)}_{nlm}(\mathbf{r})$ reprezintă funcţiile de undă hidrogenoide din spectrul discret, numărul atomic Z fiind indicat explicit printr-un indice superior.

Integrala de acoperire [9.163] se poate simplifica dacă ne amintim că funcţiile de undă $\psi^{(Z)}_{nlm}(\mathbf{r})$ hidrogenoide sunt date de (vezi [7.134]

$$\psi^{(Z)}_{nlm}(\mathbf{r}) = R^{(Z)}_{nl}(r)\,Y_{lm}(\theta,\phi) \qquad [9.164]$$

unde $R^{(Z)}_{nl}(r)$ sunt funcţii de undă hidrogenoide radiale şi normate (vezi [7.139]), iar funcţiile $Y_{lm}(\theta, \phi)$ sunt armonicile sferice. Din proprietatea de ortonormare [6.103] a lui Y_{lm}, găsim că singurele amplitudini de probabilitate nenule $d^{(1)}_{n'l'm'}$ sunt cele care corespund stărilor s ($l' = m' = 0$), care sunt date de

$$d^{(1)}_{n'00} = \int_0^\infty R^{(Z'=2)}_{n'0}(r)\,R^{(Z'=1)}_{10}(r)\,r^2\,dr \qquad [9.165]$$

Să considerăm întâi cazul particular în care $n' = 1$. Folosind funcţia radială [7.140] cu $a_\mu = a_0$, găsim că

---

[6] Mai precis, energia dezintegrării β este împărţită între cele trei particule ale stării finale, astfel încât există un întreg spectru al energiilor electronului, ce se extinde de la zero până în jurul a 17 keV. Totuşi, numai o fracţiune mică din electronii emişi în procesul [9.160] au viteze mai mici sau comparabile cu ale electronului atomic: într-o primă aproximaţie, efectul acestor electroni β de viteză mică poate fi neglijat.

$$d_{100}^{(1)} = \int_0^\infty R_{10}^{(Z'=2)}(r)\, R_{10}^{(Z=1)}(r)\, r^2\, dr =$$

$$= 2^{7/2} a_0^{-3} \int_0^\infty dr\, r^2 \exp(-3r/a_0) = \frac{16\sqrt{2}}{27}. \qquad [9.166]$$

Deci, probabilitatea ca ionul (^{3}He + e$^-$) să fie găsit în starea sa fundamentală este

$$P_{100}^{(1)} = \left| d_{100}^{(1)} \right|^2 = \frac{512}{729} \cong 0{,}702\,. \qquad [9.167]$$

Probabilitatea totală pentru excitarea şi ionizarea ionului (^{3}He + e$^-$) este atunci egală cu $[1 - P_{100}^{(1)}] \cong 0{,}298$.

Mai general, se poate efectua integrala [9.165] pentru orice valoare a numărului cuantic n'. Rezultă că probabilitatea de a găsi ionul (^{3}He + e$^-$) într-o stare s cu numărul cuantic principal n' este

$$P_{n'00}^{(1)} = \left| d_{n'00}^{(1)} \right|^2 = \frac{2^9 n'^5 (n'-2)^{2n'-4}}{(n'+2)^{2n'+4}}\,. \qquad [9.168]$$

În particular, probabilităţile de excitare a primelor câteva stări s sunt date de

$$P_{200}^{(1)} = 0{,}250\,, \quad P_{300}^{(1)} = \frac{2^9 3^5}{5^{10}} \cong 0{,}013\,, \quad P_{400}^{(1)} = \frac{2^{23}}{6^{12}} \cong 0{,}004 \qquad [9.169]$$

iar probabilitatea de ionizare este

$$P_{\text{ion}}^{(1)} = 1 - \sum_{n'=1}^{\infty} P_{n'00}^{(1)} \cong 0{,}026\,. \qquad [9.170]$$

PROBLEME

9.1. Să considerăm o particulă de sarcină electrică q şi masă m, într-o mişcare armonică simplă de-a lungul axei x astfel încât hamiltonianul să fie

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2}kx^2$$

Se aplică un câmp electric omogen $\mathscr{E}(t)$ de-a lungul direcţiei x la momentul $t = 0$, încât sistemul să fie perturbat de interacţia

$$H'(t) = -qx\mathscr{E}(t).$$

Dacă $\mathscr{E}(t)$ are forma

$$\mathscr{E}(t) = \mathscr{E}_0 \exp(-t/\tau)$$

unde $\mathscr{E}_0$ şi τ sunt constante, iar dacă oscilatorul este în starea fundamentală pentru $t \le 0$, aflaţi, folosind relaţia [9.17], probabilitatea de a fi găsit într-o stare excitată când $t \to \infty$.

9.2. O particulă de sarcină q, în mişcare armonică simplă de-a lungul axei x, este acţionată de un câmp electric uniform dependent de timp

$$\mathscr{E}(t) = \mathscr{E}_0 \exp[-(t/\tau)^2]$$

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

unde $\mathscr{E}_0$ şi τ sunt constante. Dacă oscilatorul este în starea sa fundamentală la $t = -\infty$, aflaţi probabilitatea de a-l găsi într-o stare excitată la $t \to \infty$.
(*Indicaţie*: folosiţi integrala [2.48]).

9.3. Un atom de hidrogen este plasat într-un câmp electric omogen dependent de timp dat de

$$\mathscr{E}(t) = \mathscr{E}_0 (t^2 + \tau^2)^{-1}$$

unde $\mathscr{E}_0$ şi τ sunt constante. Dacă atomul este în starea fundamentală la $t = -\infty$, obţineţi probabilitatea de a-l găsi într-o stare $2p$ la $t = +\infty$.
(*Indicaţie*: Folosiţi integrala

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega t} (t^2 + \tau^2)^{-1} \, dt = (\pi / \tau) e^{-\omega\tau} \Big).$$

9.4. Verificaţi că $c_a(t)$ şi $c_b(t)$ date în [9.39] satisfac ecuaţiile [9.37].

9.5. Arătaţi că expresiile [9.43] concordă cu rezultatele exacte date de [9.39] în ordinul întâi al lui H' şi pentru valori mici ale timpului t.

9.6. Demonstraţi relaţia [9.67].

9.7. Verificaţi că $c_a(t)$ şi $c_b(t)$ date de [9.74] satisfac relaţiile [9.73].

9.8. Consideraţi un oscilator liniar asrmonic cu particula încărcată electric acţionat de câmpul electric omogen dependent de timp

$$\mathscr{E}(t) = \mathscr{E}_0 \exp[-(t/\tau)^2]$$

unde $\mathscr{E}_0$ şi τ sunt constante. Presupunând că $d\mathscr{E}/dt$ este mic şi că la $t = -\infty$ oscilatorul este în starea fundamentală, folosiţi aproximaţia adiabatică pentru a obţine probabilitatea de a-l găsi într-o stare excitată la $t \to \infty$. Comparaţi rezultatul dumneavoastră cu cel obţinut în Problema 9.2 cu folosirea teoriei perturbaţiilor.

9.9. Folosind funcţia generatoare [4.148] a polinoamelor Hermite, efectuaţi integrala din membrul drept al [9.150] pentru a obţine [9.151].

9.10. Consideraţi un oscilator armonic liniar cu particulă încărcată, al cărui hamiltonian H_0 este dat de [9.145]. La $t = 0$ se aplică brusc un câmp electric constant $\mathscr{E}_0$, astfel încât pentru $t > 0$ hamiltonianul H_1 al sistemului să fie dat de [9.146]. Arătaţi că în limita cuplajului slab singura stare proprie a lui H_0 ce va fi excitată cu o probabilitate semnificativă este prima stare excitată $\psi_1(x)$, iar probabilitatea de tranziţie corespunzătoare $P_{10}(t)$ este dată de [9.158].

9.11. O particulă se află în starea fundamentală a unei gropi de potenţial unidimensionale, dreptunghiulare şi infinite ce are pereţii la $x = 0$ şi $x = L$. La timpul $t = 0$, lărgimea gropii creşte brusc la $2L$. Aflaţi probabilitatea de a afla particula în a n-a stare staţionară a gropii extinse.

9.12. O particulă se află în starea fundamentală a unei gropi de potenţial unidimensionale, infinite, dreptunghiulare, cu pereţii la $x = 0$ şi $x = L$. La momentul $t = 0$ pereţii sunt înlăturaţi brusc, astfel încât particula devine liberă.

(a) Aflaţi probabilitatea $\Pi(p_x)\, dp_x = |\phi(p_x)|^2 dp_x$ ca o măsură a impulsului unei particule să dea un rezultat între p_x şi $p_x + dp_x$.

(b) Explicaţi de ce o măsurare a energiei particulei efectuată după înlăturarea pereţilor nu ar trebui să ne dea acelaşi rezultat cu măsurarea energiei iniţiale.

(c) Calculaţi probabilitatea corespunzătoare $\Pi(p_x)\, dp_x = |\phi(p_x)|^2 dp_x$ pentru cazul în care iniţial particula era în a n-a stare proprie a energiei. Arătaţi că rezultatul dumneavoastră este în concordanţă cu principiul de nedeterminare, iar pentru n mare este în concordanţă cu principiul de corespondenţă.

10

SISTEME DE MAI MULTE PARTICULE

Vom prezenta în acest capitol anumite exemple care reprezintă aplicaţii ale mecanicii cuantice în cazul sistemelor cu două sau mai multe particule. După o trecere în revistă a formalismului general, discutăm în secţiunea 10.2 proprietăţile speciale ce apar în cazul sistemelor de partidule identice. În secţiunea 10.3 studiem starea fundamentală a gazului de fermioni cu spin 1/2. Vom arăta în următoarele două secţiuni cum se poate folosi teoria cuantică în analiza structurii atomilor, iar în secţiunile următoare ne vom ocupa de structura moleculei. În fine, în secţiunea 10.7 vom considera câteva exemple din domeniul fizicii nucleare.

10.1. INTRODUCERE

Să considerăm un sistem cuantic de N particule. Variabilele dinamice de bază ale particulei i sunt vectorul său de poziţie $\mathbf{r}_i$, impulsul $\mathbf{p}_i$ şi - dacă această particulă are spin - momentul său cinetic de spin $\mathbf{S}_i$. Fie q_i un set complet de observabile care comută, ataşat particulei i, de exemplu poziţia sa r_i şi componenta a treia a spinului S_{iz}. În formularea Schrödinger şi în reprezentarea poziţiei, sistemul este descris de o funcţie de undă $\Psi(q_1, q_2,...,q_N, t)$, care satisface ecuaţia Schrödinger temporală

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\Psi(q_1, q_2, \ldots, q_N, t) = H\Psi(q_1, q_2, \ldots, q_N, t) \qquad [10.1]$$

unde hamiltonianul H este suma operatorului energie cinetică totală T şi a operatorului energie potenţială V

$$H = T + V. \qquad [10.2]$$

În funcţie de impulsurile $\mathbf{p}_i$ şi a masele m_i ale particulelor, operatorul energiei cinetice este dat de

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$T = \sum_{i=1} \frac{\mathbf{p}_i}{2m_i}. \qquad [10.3]$$

În principiu, energia potenţială V poate depinde de toate variabilele dinamice de bază ale celor N particule (coordonatele $\mathbf{r}_i$, spinii S_i...). În prezenţa unui câmp extern, V poate fi de asemenea funcţie de variabila temporală t, dar în acest capitol ne vom restrânge atenţia la sisteme pentru care V (şi deci hamiltonianul H) este independent de timp. Rezultă că există soluţii de tip *stare staţionară* ale ecuaţiei Schrödinger [10.1] de forma

$$\Psi(q_1, q_2, \ldots, q_N, t) = \psi_E(q_1, q_2, \ldots, q_N)\, e^{-iEt/\hbar} \qquad [10.4]$$

unde E este energia totală a sistemului, iar $\psi_E(q_1,\ldots,q_N)$ este o soluţie a ecuaţiei Schrödinger independente de timp $H\Psi_E = E\Psi_E$.

Observabilele $\mathbf{r}_i$ şi $\mathbf{p}_i$ satisfac regulile de comutare discutate în secţiunea 5.4: toţi operatorii care se referă la o particulă comută cu toţi cei care se referă la o altă particulă, în timp ce pentru o anumită particulă i componentele carteziene (x_i, y_i, z_i) ale lui $\mathbf{r}_i$ şi (p_{ix}, p_{iy}, p_{iz}) ale lui $\mathbf{p}_i$ satisfac relaţiile de comutare de bază [5.86]. Mai mult, ne amintim că în reprezentarea coordonatelor, operatorii $\mathbf{r}_i$ şi $\mathbf{p}_i$ sunt daţi de $(\mathbf{r}_i)_{op} = \mathbf{r}_i$ şi, respectiv $(\mathbf{p}_i)_{op} = -i\hbar\nabla_i$.

Momentul cinetic orbital total al sistemului este suma vectorială a momentelor cinetice orbitale individuale $\mathbf{L}_i = \mathbf{r}_i \times \mathbf{p}_i$:

$$\mathbf{L} = \sum_{n=1}^{N} \mathbf{L}_i. \qquad [10.5]$$

La fel, dacă particulele au spinii $\mathbf{S}_i$, momentul cinetic de spin total este

$$\mathbf{S} = \sum_{n=1}^{N} \mathbf{S}_i. \qquad [10.6]$$

Momentul cinetic total $\mathbf{J}$ este suma vectorială a momentelor cinetice totale orbital şi de spin

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}. \qquad [10.7]$$

În cele ce urmează vom folosi, de regulă, *majuscule* pentru a nota valorile numerelor cuantice asociate momentului cinetic orbital total, momentului cinetic de spin total şi momentului cinetic total ale sistemelor compuse din mai mult de o singură particulă.

Într-un sistem izolat (adică un sistem asupra căruia nu acţionează câmpuri externe), momentul cinetic total trebuie să se conserve. Aceasta implică faptul că $\mathbf{J}^2$ şi J_z comută cu H şi se pot găsi funcţii proprii simultan pentru H, $\mathbf{J}^2$ şi J_z. Valorile proprii ale energiei depind, în general, de valoarea numărului cuantic J al momentului cinetic total, dar nu şi de numărul cuantic M_J asociat cu J_z. Deoarece în absenţa câmpurilor externe nu există o direcţie privilegiată în spaţiu, energia nu poate depinde de alegerea arbitrară a axei z şi deci nu poate depinde de valoarea lui M_J. Se spune că sistemul este invariant la rotaţii.

În general mişcarea centrului de masă al sistemului nu este interesantă, deoarece în absenţa câmpurilor externe centrul de masă este fie în repaus, fie se mişcă cu viteză constantă. Am văzut deja cum, în cazul sistemului biparticulă, mişcarea relativă faţă de centrul de masă este descrisă de ecuaţia Schrödinger uniparticulă

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\mathbf{r},t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + V(\mathbf{r})\right]\Psi(\mathbf{r},t) \qquad [10.8]$$

unde $\mu = m_1m_2/(m_1 + m_2)$ este masa redusă şi $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$ este vectorul de poziţie relativ al particulelor 1 şi 2. Se pot construi seturi convenabile de coordonate ale centrului de masă (care nu sunt unice) pentru sisteme cu orice număr de particule. De exemplu, în cazul unui sistem de trei particule cu masele m_1, m_2, m_3, putem pleca de la considerarea vectorului de poziţie relativ $\mathbf{r}$ şi masa redusă m ale unui subsistem de două particule, de exemplu particulele 1 şi 2. Mişcarea acestui subsistem relativ la o a treia particulă, în sistemul centrului de masă, este atunci descrisă în funcţie de ρ, vectorul de poziţie relativ al particulei 3 şi al centrului de masă al particulelor 1 şi 2 (vezi fig.10.1) şi o masă redusă corespunzătoare $\mu' = (m_1+m_2)m_3/[(m_1+m_2)+m_3]$. În acest caz, ecuaţia Schrödinger este

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\mathbf{r},\rho,t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_{\mathbf{r}}^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu'}\nabla_{\rho}^2 + V(\mathbf{r},\rho)\right]\Psi(\mathbf{r},\rho,t). \qquad [10.9]$$

Un sistem de patru particule poate fi tratat fie considerând mişcarea particulei 4 relativ la centrul de masă al subsistemului de trei particule, fie considerând mişcarea relativă a două subsisteme, fiecare conţinând două particule. Într-un sistem de coordonate de acest tip, numite coordonate Jacobi, energia cinetică este separabilă, fără termeni încrucişaţi de tipul $\nabla_{\mathbf{r}} \cdot \nabla_{\rho}$.

Această manieră de abordare, deşi imediată pentru sistemele cu puţine particule, nu este de regulă convenabilă pentru sisteme de multe particule. Un procedeu general mai convenabil se poate vedea în Anexa 8 din Bransden şi Joachain (1983).

10.2. SISTEME DE PARTICULE IDENTICE

Se spune că două particule sunt identice când nu pot fi deosebite prin nici una din proprietăţile lor instrinseci. În timp ce în cadrul fizicii clasice existenţa unor traiectorii bine conturate ne permite, în principiu, a deosebi particulele "clasice" prin intermediul traiectoriilor lor, în mecanica cuantică nu există nici o posibilitate de a urmări particulele individuale atunci când funcţiile de undă ale particulelor identice se acoperă. Ca rezultat, în mecanica cuantică e imposibil a distinge particulele identice în acele regiuni din spaţiu în care ele s-ar putea afla simultan, aşa cum ar fi în regiunea în care ele interacţionează. După cum vom vedea îndată, această indiscernabilitate a particulelor identice în cadrul mecanicii cuantice are consecinţe profunde.

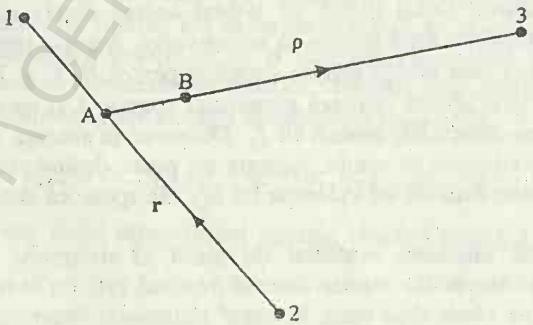


Fig.10.1 Coordonatele Jacobi ale sistemului centrului de masă în cazul unui sistem de trei particule. Centrul de masă al particulelor 1 şi 2 este localizat în A, iar centrul de masă al întregului sistem de trei particule este în B.

Fie un sistem cuantic de N particule identice, iar prin q_i să notăm ansamblul coordonatelor spaţiile (continue) r_i precum şi coordonatele de spin (discrete) ale particulei i. Cum cele N particule sunt identice, toate observabilele ce corespund acestui sistem trebuie să fie funcţii simetrice de variabile dinamice de bază. În particular, hamiltonianul H al sistemului trebuie să fie simetric la interschimbul oricărei perechi de particule i şi j. Anume, dacă notăm cu P_{ij} un operator ce schimbă variabilele q_i şi q_j ale particulelor i şi j, atunci acest operator comută cu hamiltonianul

$$[P_{ij}, H] = 0. \qquad [10.10]$$

În general, o funcţie proprie exactă $\Psi(q_1,..., q_N)$ a lui H nu are nici o proprietate particulară de simetrie la schimbarea variabilelor q_i. Totuşi, este important să observăm că dacă $\Psi(q_1,..., q_i,..., q_j,..., q_N)$ este o funcţie proprie a lui H corespunzătoare valorii proprii E, atunci acelaşi lucru se întâmplă şi pentru $P_{ij}\,\Psi$, unde

$$P_{ij}\psi(q_1,\ldots,q_i,\ldots,q_j,\ldots,q_N) = \psi(q_1,\ldots,q_i,\ldots,q_j,\ldots,q_N). \qquad [10.11]$$

Deoarece două transpoziţii succesive ale lui q_i şi q_j aduc înapoi configuraţia originală, avem

$$P_{ij}^2 = I \qquad [10.12]$$

astfel încât valorile proprii ale operatorului P_{ij} sunt $\varepsilon = \pm 1$.

Funcţiile de undă ce corespund valorii proprii $\varepsilon = +1$ sunt astfel încât

$$\begin{aligned} P_{ij}\psi(q_1,\ldots,q_i,\ldots,q_j,\ldots,q_N) &= \psi(q_1,\ldots,q_j,\ldots,q_i,\ldots,q_N) = \\ &= \psi(q_1,\ldots,q_i,\ldots,q_j,\ldots,q_N) \end{aligned} \qquad [10.13]$$

şi se numesc *simetrice la transpoziţia* P_{ij}. Pe de altă parte, funcţiile de undă ce corespund valorii proprii $\varepsilon = -1$ sunt astfel încât

$$\begin{aligned} P_{ij}\psi(q_1,\ldots,q_i,\ldots,q_j,\ldots,q_N) &= \psi(q_1,\ldots,q_j,\ldots,q_i,\ldots,q_N) = \\ &= -\psi(q_1,\ldots,q_i,\ldots,q_j,\ldots,q_N) \end{aligned} \qquad [10.14]$$

şi se numesc *antisimetrice la transpoziţia* P_{ij}.

In general, sunt $N!$ permutări diferite ale variabilelor $q_1,..., q_N$. Definind P operatorul de permutare ce înlocuieşte q_1 cu q_{P1}, q_2 cu q_{P2},..., q_N cu q_{PN} şi observând că P se poate obţine ca o succesiune de transpoziţii, avem

$$[P, H] = 0. \qquad [10.15]$$

O permutare P este *pară* sau *impară* dacă numărul de transpoziţii ce conduce la acea permutare este par sau impar. Dacă acţionăm cu operatorul P asupra unei funcţii de undă $\psi(q_1,..., q_N)$ avem

$$P\psi(q_1,\ldots,q_N) = \psi(q_{P1},\ldots,q_{PN}). \qquad [10.16]$$

E important de notat că, exceptând cazul $N = 2$, cele $N!$ permutări P *nu* comută între ele. Aceasta se datoreşte faptului că operatorii de transpoziţie P_{ij} şi P_{ik} $(k \neq j)$ nu comută între ei. Deci funcţiile proprii $\Psi(q_1,..., q_N)$ ale lui H nu sunt *în general* funcţii proprii pentru toţi cei $N!$ operatori de permutare P. Există, totuşi, *două* stări deosebite care *sunt* stări proprii pentru H şi pentru cei $N!$ operatori de permutare P. Prima este *starea total simetrică* $\psi_S(q_1,...,q_N)$, care satisface [10.13] pentru orice transpoziţie P_{ij}, astfel încât pentru orice P

$$P\psi_S(q_1,\ldots,q_N) = \psi_S(q_1,\ldots,q_N). \qquad [10.17]$$

B.C.U. „M. EMINESCU" IAŞI FIZICA

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Cea de a doua este *starea total antisimetrică* $\psi_A(q_1,\ldots, q_N)$ ce satisface [10.14] pentru orice transpoziţie P_{ij}. Astfel, pentru orice P

$$P\psi_A(q_1,\ldots,q_N) = \begin{cases} \psi_A(q_1,\ldots,q_N) & \text{pentru o permutare pară} \\ -\psi_A(q_1,\ldots,q_N) & \text{pentru o permutare impară.} \end{cases} \qquad [10.18]$$

Mai remarcăm că relaţia [10.15] implică faptul că P este o constantă a mişcării, astfel că un sistem de particule identice reprezentat de o funcţie de undă cu simetrie dată (S ori A) îşi va menţine tot timpul această simetrie.

Bozoni şi fermioni

În concordanţă cu cunoştinţele actuale asupra particulelor observate în natură, cele două tipuri de stări ψ_S şi ψ_A se consideră a fi suficiente pentru a descrie toate sistemele de particule identice. Acesta este *postulatul de simetrizare*. Particulele ale căror stări sunt descrise de funcţii de undă complet simetrice se numesc *bozoni* şi se spune că sunt descrise de statistica Bose-Einstein. Experienţa arată că particulele cu spin *zero sau întreg* ($s = 0,1,2,...$) sunt bozoni. De exemplu, toţi mezonii (cum ar fi mezonii π sau K, cu spinul $s = 0$, mezonul ρ cu spinul $s = 1$ etc.) sunt bozoni. Fotonul (cu spinul $s = 1$) este tot un bozon, la fel cu nou descoperitele particule W şi Z, care au de asemenea spinul $s = 1$ şi sunt numite "bozoni vectoriali intermediari". Pe de altă parte, particulele ce au stări descrise de funcţii total antisimetrice se numesc *fermioni* şi se spune că ascultă de statistica Fermi-Dirac. Experienţa arată că particulele cu spinul semi-întreg ($s = 1/2, 3/2,...$) sunt fermioni. Astfel, toţi leptonii (ca electronul, muonul sau neutrinii, ce au spin 1/2) sunt fermioni, tot aşa şi barionii (ca protonul, neutronul şi hiperonii).

Dacă un sistem este compus din specii diferite de bozoni (fermioni), atunci funcţia de undă corespunzătoare trebuie ca separat să fie total simetrică (antisimetrică) în raport cu transpoziţia particulelor identice din fiecare specie. De exemplu, în cazul moleculei de hidrogen H_2, funcţia de undă totală trebuie să fie antisimetrică la transpoziţia coordonatelor (spaţiale şi de spin) ale celor doi electroni, precum şi antisimetrică la transpoziţia coordonatelor (spaţiale şi de spin) ale celor doi protoni.

Construirea funcţiilor de undă total simetrice sau antisimetrice

Ne întoarcem la problema construirii funcţiilor de undă total simetrice sau antisimetrice, plecând de la funcţia de undă ce nu posedă proprietăţi de simetrie la permutarea variabilelor q_i.

Începem prin a considera două particule identice. Notăm prin $\psi(q_1, q_2)$, o funcţie proprie nesimetrizată a hamiltonianului acestui sistem ce corespunde valorii proprii E. Funcţiile proprii simetrice şi antisimetrice corespunzătoare aceleiaşi valori proprii E sunt date, respectiv de

$$\psi_S(q_1,q_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi(q_1,q_2) + \psi(q_2,q_1)] \qquad [10.19a]$$

şi

$$\psi_A(q_1,q_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi(q_1,q_2) - \psi(q_2,q_1)] \qquad [10.19b]$$

unde factorul $2^{-1/2}$ a fost introdus din motive de convenienţă. În acord cu discuţia anterioară, funcţia de undă simetrică [10.19a] trebuie folosită în cazul sistemului cu doi

bozoni identici în timp ce funcţia de undă antisimetrică [10.19b] trebuie folosită când sistemul conţine doi fermioni identici.

Generalizarea la sisteme de N particule identice este imediată. De exemplu, în cazul $N = 3$, putem construi din funcţia nesimetrizată (q_1, q_2, q_3) funcţia de undă complet simetrică

$$\psi_S(q_1,q_2,q_3) = \frac{1}{\sqrt{6}}[\psi(q_1,q_2,q_3) + \psi(q_2,q_1,q_3) + \psi(q_2,q_3,q_1) + \\ + \psi(q_3,q_2,q_1) + \psi(q_3,q_1,q_2) + \psi(q_1,q_3,q_2)] \qquad [10.20a]$$

care este potrivită pentru un sistem de trei bozoni identici. Pentru un sistem de trei fermioni identici trebuie să folosim funcţia de undă complet antisimetrică

$$\psi_A(q_1,q_2,q_3) = \frac{1}{\sqrt{6}}[\psi(q_1,q_2,q_3) - \psi(q_2,q_1,q_3) + \psi(q_2,q_3,q_1) - \\ - \psi(q_3,q_2,q_1) + \psi(q_3,q_1,q_2) - \psi(q_1,q_3,q_2)] \qquad [10.20b]$$

Un caz special interesant este acela în care hamiltonianul H al unui sistem de N particule identice este suma a N hamiltonieni uniparticulă h_i

$$H = \sum_{i=1}^{N} h_i. \qquad [10.21]$$

Să notăm prin $u_\lambda(q_i)$ funcţia proprie normată a lui h_i corespunzătoare valorii proprii E_λ:

$$h_i u_\lambda(q_i) = E_\lambda u_\lambda(q_i) \qquad [10.22]$$

O soluţie a ecuaţiei Schrödinger

$$H\psi(q_1,\ldots,q_N) = E\psi(q_1,\ldots,q_N) \qquad [10.23]$$

este atunci dată de

$$\psi(q_1,\ldots,q_N) = u_\alpha(q_1)u_\beta(q_2)\ldots u_\lambda(q_i)\ldots u_\nu(q_N) \qquad [10.24]$$

unde fiecare din simbolurile α, β,..., λ,..., ν reprezintă un set de numere cuantice ce caracterizează stările individuale (uniparticulă) u_α, u_β,..., u_λ,..., u_ν. În plus, energia totală E este tocmai suma energiilor individuale

$$E = E_\alpha + E_\beta + \ldots + E_\lambda + \ldots + E_\nu. \qquad [10.25]$$

În general, funcţia de undă [10.24] nu are vreo simetrie particulară în raport cu transpoziţii ale coordonatelor q_i. Totuşi, funcţiile de undă total simetrice (antisimetrice) necesare descrierii sistemelor de bozoni (fermioni) identici se pot construi uşor din funcţiile de undă individuale $u_\alpha(q_1)$, $u_\beta(q_2)$, ..., $u_\nu(q_N)$.

Să considerăm întâi cazul cel mai simplu, $N = 2$. Funcţiile de undă simetrice şi antisimetrice ce corespund energiei $E = E_\alpha + E_\beta$ sunt date de

$$\psi_S(q_1,q_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[u_\alpha(q_1)u_\beta(q_2) + u_\alpha(q_2)u_\beta(q_1)] \qquad [10.26a]$$

şi

$$\psi_A(q_1,q_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[u_\alpha(q_1)u_\beta(q_2) - u_\alpha(q_2)u_\beta(q_1)]. \qquad [10.26b]$$

În cazul general a N particule identice, funcţia de undă total antisimetrică construită din stările uniparticulă $u_\alpha(q_1)$, $u_\beta(q_2)$, ..., $u_\nu(q_N)$ este dată de *determinantul Slater*

$$\psi_A(q_1, q_2, \ldots, q_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} u_\alpha(q_1) & u_\beta(q_1) & \ldots & u_\nu(q_1) \\ u_\alpha(q_2) & u_\beta(q_2) & \ldots & u_\nu(q_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ u_\alpha(q_N) & u_\beta(q_N) & \ldots & u_\nu(q_N) \end{vmatrix} \quad [10.27]$$

Într-adevăr această funcţie de undă este complet antisimetrică, deoarece dacă schimbăm coordonatele (spaţiale şi de spin) a două particule (să zicem q_1 şi q_2), acest lucru echivalează cu interschimbarea a două linii ale determinantului. Funcţia de undă total simetrică corespunzătoare $\psi_S(q_1,\ldots,q_N)$ poate fi obţinută dezvoltând determinantul [10.27] şi luând toate semnele pozitive. Factorul $(N!)^{-1/2}$ ce apare în [10.27] este un factor de normare, ce provine din faptul că sunt posibile $N!$ permutări ale coordonatelor $q_1,\ldots, q_N$. Amintind că P este o permutare a acestor coordonate, putem rescrie determinantul Slater [10.27] în forma compactă

$$\psi_A(q_1, q_2, \ldots, q_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (-1)^P P u_\alpha(q_1) u_\beta(q_2) \ldots u_\nu(q_N) \quad [10.28a]$$

unde simbolul $(-1)^P$ este egal cu +1 când P este o permutare pară şi cu −1 când P este o permutare impară, iar suma este peste toate permutările P. Tot aşa, putem scrie funcţia total simetrică, construită din stări uniparticulă $u_\alpha(q_1)$, $u_\beta(q_2)$, ..., $u_\nu(q_N)$, sub forma

$$\psi_S(q_1, q_2, \ldots, q_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P P u_\alpha(q_1) u_\beta(q_2) \ldots u_\nu(q_N), \quad [10.28b]$$

Principiul de excluziune al lui Pauli

Să ne întoarcem la determinantul Slater [10.27] ce dă funcţia de undă total antisimetrică, construită cu stări uniparticulă, şi care descrie un sistem de N fermioni identici. Este clar că dacă două sau mai multe seturi de numere cuantice individuale α, β,... sunt identice, funcţia de undă [10.27] se anulează. În consecinţă, *o stare cuantică individuală dată poate fi ocupată doar de un singur fermion.* Această afirmaţie exprimă *principiul de excluziune al lui Pauli*, formulat în 1925 de W.Pauli, pentru a explica structura atomilor complecşi.

Quark-urile şi culoarea

Ca exemplu, să considerăm descoperirea "culorii" în modelul de quark-uri [1] pentru particulele elementare. Acest model a fost introdus în 1964 de M.Gell-Mann şi independent de el, de G.Zweig pentru a explica diversitatea particulelor ce interacţionează tare, numite *hadroni*. Hadronii se clasifică în barioni (care sunt fermioni) şi mezoni (care sunt bozoni). În acord cu modelul de quark-uri, ei se pot combina în două moduri diferite pentru a forma hadroni: trei quark-uri legaţi împreună constituie un barion, în timp ce un sistem legat, alcătuit dintr-un quark şi un antiquark, este un mezon. Quark-urile au spinul 1/2 şi sunt astfel fermioni. La început, Gell-Mann şi Zweig au introdus trei feluri de quark-uri (numite acum "arome"), notate cu u (*up*-sus), d (*down*-jos)

[1] Termenul "Quark" (în engleză, quark) a fost ales de M.Gell-Mann din cartea lui James Joyce: "Finnegans Wake":

"Three quarks for Muster Mark
Sure he hasn't got much of a bark"

(Intraductibil, în genul "Ala, bala, portocala"! (N.T.)

şi s (*strange*-straniu). Quark-ul u are sarcina $(2/3)e$, quark-ul d, $-(1/3)e$, iar quark-ul s, de asemenea $-(1/3)e$. Toţi hadronii cunoscuţi la acel moment puteau fi "explicaţi" ca nişte combinaţii dintre aceste trei quark-uri, precum şi antiquark-urile corespunzătoare $\bar{u}$, $\bar{d}$ şi $\bar{s}$. De exemplu, protonul poate fi considerat ca o stare legată (uud), neutronul ca o stare legată (udd), mezonul π^+ ca o stare legată ($u\bar{d}$), iar mezonul K^+ ca o stare legată ($u\bar{s}$).

Printre hadroni este o particulă numită barionul Δ^{++}, care are sarcina $2e$ şi numărul cuantic al momentului cinetic total $J = 3/2$. Se aşteaptă ca această particulă să fie o stare legată (uuu). Într-adevăr, acest sistem are sarcina $\frac{2}{3}e + \frac{2}{3}e + \frac{2}{3}e = 2e$; în plus, deoarece quark-urile au spin 1/2 se poate asocia particulei momentul cinetic total $J = 3/2$, dacă fiecare din cele trei quark-uri u ar fi într-o stare spaţială complet simetrică de moment cinetic unghiular zero. Acum, dacă cele trei quark-uri u ar fi identifice în toate privinţele, atunci principiul de excluziune al lui Pauli nu ar permite ca mai mult de doi dintre ei să fie într-o astfel de stare (unul cu spinul "sus", iar altul cu spinul "jos"). Pentru a ieşi din această dificultate, s-a sugerat ca aceste quark-uri să aibă încă un număr cuantic intern numit "culoare", iar fiecare din cele trei quark-uri u din particula Δ^{++} ar avea o culoare diferită. Deoarece numerele cuantice ale celor trei quark-uri nu mai sunt aceleaşi, principiul de excluziune al lui Pauli nu este violat. Această sugestie, ce părea *ad hoc*, a fost confirmată prin succesul pe care l-a avut, atunci când a fost aplicată multor altor situaţii, iar acum este deplin încetăţenită în fizică.

10.3. PARTICULE DE SPIN 1/2 ÎNTR-O CUTIE. GAZUL FERMI

Există un număr de sisteme fizice care pot fi modelate în mod aproximativ, printr-un mare număr de particule identice de spin 1/2, ce nu interacţionează între ele şi conţinute într-o cutie cu pereţi impenetrabili. Dacă această cutie este suficient de mare, proprietăţile sistemului sunt independente de forma cutiei, iar dacă numărul particulelor este foarte mare sistemul se numeşte *gaz Fermi*. După ce trecem în revistă proprietăţile de bază ale stării fundamentale a gazului Fermi, vom discuta pe scurt aplicaţii ale sale la proprietăţile termice ale metalelor precum şi la structura piticelor albe sau a stelelor neutronice.

Deoarece particulele din gazul Fermi nu interacţionează şi sunt conţinute într-o cutie cu pereţi impenetrabli, partea spaţială a funcţiei de undă a fiecărei particule (de masă m) satisface în interiorul cutiei ecuaţia Schrödinger a particulei libere

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\psi(x,y,z) = E\,\psi(x,y,z) \qquad [10.29]$$

unde $\psi = 0$ la frontieră. Fie această cutie un cub mare de latură L, iar originea sistemului de coordonate este aleasă într-un colţ al cubului. Folosind rezultatul [7.29], partea spaţială a funcţiei de undă a particulei este dată de unda staţionară

$$\psi_{n_x n_y n_z}(x,y,z) = C\sin\left(\frac{n_x\pi}{L}x\right)\sin\left(\frac{n_y\pi}{L}y\right)\sin\left(\frac{n_z\pi}{L}z\right) \qquad [10.30]$$

unde $C = (8/L^3)^{1/2}$ este o constantă de normare, iar n_x, n_y, n_z sunt întregi pozitivi. Valorile permise corespunzătoare ale energiei particulei sunt date de (vezi [7.30] şi [7.31])

$$E_n = \frac{\hbar^2\pi^2}{2mL^2}n^2 \qquad [10.31]$$

cu

$$n^2 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 \qquad [10.32]$$

şi atragem atenţia că întrucât fiecare nivel energetic [10.31] se poate obţine în general din mai multe seturi diferite ale valorilor lui (n_x, n_y, n_z) el este în mod uzual degenerat.

Deoarece particulele au spin 1/2 trebuie să multiplicăm partea spaţială [10.30] a funcţiei lor de undă cu funcţiile de spin $\chi_{\frac{1}{2},m_s}$ cu $m_s = \pm 1/2$. Funcţiile de undă ale particulei individuale sunt astfel orbitali de spin

$$\psi_{n_x n_y n_z m_s}(q) = \psi_{n_x n_y n_z}(x, y, z)\,\chi_{\frac{1}{2},m_s} \qquad [10.33]$$

unde q reprezintă, ca de obicei, ansamblul coordonatelor spaţiale şi de spin. În mod sigur, pentru fiecare funcţie de undă spaţială $\psi_{n_x n_y n_z m_s}$, există o stare care corespunde spinului "sus" ($m_s = 1/2$ şi una care corespunde spinului "jos" ($m_s = -1/2$). Rezultă că degenerarea nivelelor individuale de energie [10.31] se multiplică prin doi.

Deoarece, în cazul unei cutii macroscopice de latură L, distanţa între nivelele energetice este foarte mică, ipoteza că nivelele de energie sunt distribuite aproape continuu constituie o aproximaţie bună. Putem introduce atunci *densitatea de stări* sau *densitatea de orbitali* $D(E)$, care se defineşte ca numărul de stări cuantice ale particulei (adică numărul de orbitali de spin) pe unitatea de energie. Astfel $D(E)\mathrm{d}E$ este numărul de stări ale particulei pentru care energia se află în intervalul $(E, E+\mathrm{d}E)$.

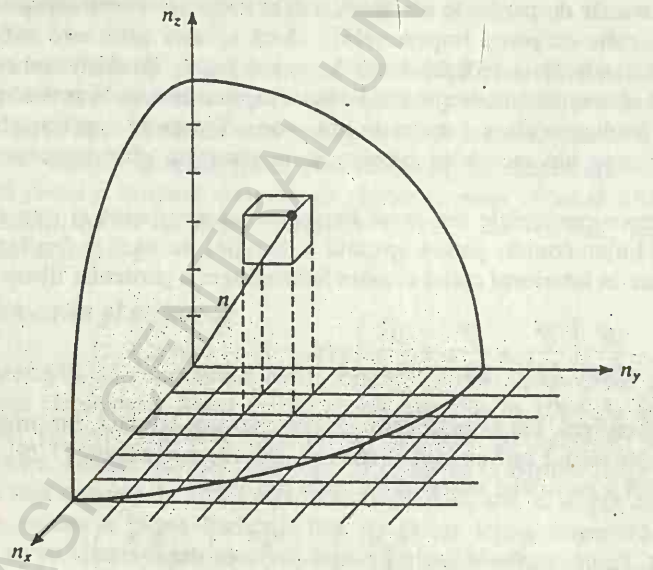


Fig.10.2 Spaţiul 3n dimensional utilizat în calculul lui $D(E)$. Fiecărui set de numere întregi (n_x, n_y, n_z) îi este asociat un cub de volum unitate. Pentru valori suficient de mari ale (n_x, n_y, n_z), numărul total de stări pentru $n = \left(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2\right)^{1/2}$ este egal cu a opta parte din volumul sferei de rază n în spaţiul n-dimensional.

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Pentru a obţine mărimea $D(E)$, considerăm spaţiul format de axele n_x, n_y, n_z (vezi Fig. 10.2). Deoarece n_x, n_y, n_z sunt întregi pozitivi, ne interesează numai octantul dat de $n_x > 0$, $n_y > 0$ şi $n_z > 0$. După cum se vede din Fig. 10.2 fiecare set de numere cuantice spaţiale (n_x, n_y, n_z) corespunde unui punct al unei reţele cubice, iar fiecare cub elementar al reţelei este de volum unu. Astfel, exceptând valorile mici ale lui (n_x, n_y, n_z), numărul total al orbitalilor spaţiali pentru toate energiile până la o anumită valoare E este foarte apropiat de 1/8 din volumul sferei de rază $n = (n^2_x + n^2_y + n^2_z)^{1/2}$. Numărul total N_s al stărilor unei particule individuale până la energia E este dat, aproximativ, de

$$N_s = 2\frac{1}{8}\frac{4}{3}\pi n^3 = \frac{1}{3}\pi n^3 \qquad [10.34]$$

unde factorul 2 se datoreşte celor două stări de spin pentru un orbital spaţial. Folosind [10.31] şi punând $V = L^3$, putem rescrie acest rezultat astfel

$$N_s = \frac{1}{3\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} VE^{3/2} \qquad [10.35]$$

Numărul $E(D)\mathrm{d}E$ al stărilor cu energie în domeniul $(E, E+\mathrm{d}E)$ este astfel dat de $\mathrm{d}N_s$, încât

$$D(E) = \frac{\mathrm{d}N_s}{\mathrm{d}E} = \frac{1}{2\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} VE^{1/2} \qquad [10.36]$$

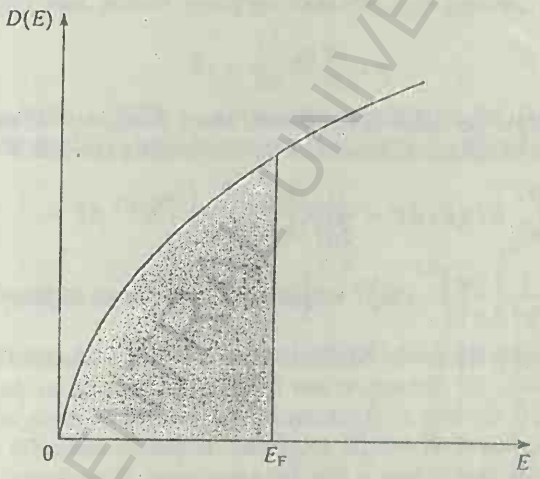


Fig.10.3 Densitatea de stări $D(E) = \mathrm{d}N_s/\mathrm{d}E$ ca funcţie de energia E. Nivelele ocupate ce corespund stării fundamentale ale unui gaz de fermioni sunt reprezentate prin suprafaţa umbrită.

Funcţia de undă totală ce descrie un sistem de N particule identice de spin 1/2 trebuie să fie antisimetrică în raport cu coordonatele q_i (spaţiale şi de spin) ale particulelor. Va fi deci un determinant Slater construit din orbitali de spin individuali [10.33]. În acest mod fiecare stare (specificată prin numerele cuantice n_x, n_y, n_z şi m_s) poate fi ocupată numai de o singură particulă, în acord cu principiul de excluziune al lui Pauli. Energia totală este suma energiilor individuale ale particulelor. Considerând că sistemul este în *starea fundamentală* (adică, gazul Fermi este la temperatura absolută $T = 0$), energia totală cea mai scăzută se obţine atunci când cele N particule ocupă orbitalii de spin până la o energie E_F, numită *energie Fermi*, ceilalţi orbitali rămaşi (cu energii $E > E_F$) fiind vacanţi. Acest fapt este ilustrat în fig.10.3 care prezintă densitatea de

stări $D(E)$ ca funcţie de E, orbitalii de spin ocupaţi ce corespund stării fundamentale a gazului Fermi fiind reprezentaţi de suprafaţa umbrită. Merită de subliniat faptul că, dacă particulele ar fi bozoni identici în loc de fermioni, ori dacă ar fi toate discernabile, atunci principiul de excluziune al lui Pauli nu s-ar mai aplica, astfel încât toate cele N particule ar fi la temperatura de zero absolut pe nivelul cu cea mai joasă energie.

Energia Fermi E_F poate fi evaluată cerând ca numărul total de particule din sistem N să fie egal cu

$$N = \int_0^{E_F} D(E)\,\mathrm{d}E. \qquad [10.37]$$

Scriind această relaţie ne-am folosit de faptul că sistemul conţine multe particule, astfel încât integrala [10.37] reprezintă o aproximaţie bună a sumei corespunzătoare peste stările discrete. Mai mult, deoarece N este mare, nu mai contează dacă cel mai ridicat nivel de energie ocupat conţine unul sau mai mulţi electroni. Folosind rezultatul [10.36], avem

$$N = \frac{1}{2\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} V\int_0^{E_F} E^{1/2}\,\mathrm{d}E = \frac{1}{3\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} VE_F^{3/2} \qquad [10.38]$$

astfel încât

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m}(3\pi^2\rho)^{2/3} \qquad [10.39]$$

unde

$$\rho = \frac{N}{V} \qquad [10.40]$$

este numărul de particule pe unitatea de volum, adică densitatea de particule. Energia totală a unui gaz Fermi în starea fundamentală (la temperatura absolută $T = 0$) este

$$E_{tot} = \int_0^{E_F} ED(E)\,\mathrm{d}E = \frac{1}{2\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} V\int_0^{E_F} E^{3/2}\,\mathrm{d}E =$$
$$= \frac{1}{5\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} VE_F^{5/2} = \frac{3}{5}NE_F \qquad [10.41]$$

unde ne-am folosit de [10.36] şi de [10.38]. Energia medie a unei particule la $T = 0$ este atunci

$$\overline{E} = \frac{E_{tot}}{N} = \frac{3}{5}E_F. \qquad [10.42]$$

Este instructiv, de asemenea, să studiem problema gazului Fermi impunând *condiţii periodice la frontieră* asupra părţii spaţiale a funcţiei de undă a particulelor, adică cerând ca aceste funcţii de undă să fie periodice în raport cu x, y şi z cu perioada L. În locul undelor staţionare [10.30], avem atunci unde progresive plane, soluţii al ecuaţiei Schrödinger [10.29], de forma

$$\psi_k(\mathbf{r}) = \exp[\mathrm{i}(k_x x + k_y y + k_z z)] \qquad [10.43]$$

unde componentele permise ale vectorului de undă $\mathbf{k} \equiv (k_x, k_y, k_z)$ sunt date de [7.19], şi anume

$$k_x = \frac{2\pi}{L}n_x, \quad k_y = \frac{2\pi}{L}n_y, \quad k_z = \frac{2\pi}{L}n_z \qquad [10.44]$$

unde n_x, n_y, n_z sunt întregi pozitivi, negativi ori zero. Numărul de funcţii de undă spaţiale în domeniul $\mathrm{d}\mathbf{k} = \mathrm{d}k_x\mathrm{d}k_y\mathrm{d}k_z$ este $(L/2\pi)^3\mathrm{d}k_x\mathrm{d}k_y\mathrm{d}k_z$, iar acest număr trebuie multiplicat cu 2

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

pentru a lua în consideraţie cele două stări de spin posibile. Un volum unitate în spaţiul k va conţine $V/4\pi^3$ fermioni (cu $V = L^3$). Astfel, stările individuale ale unei particule cu energia până la $E = \hbar^2k^2/2m$ sunt conţinute, în spaţiul k, într-o sferă de rază k. Numărul acestor stări este dat de

$$N_s = \frac{1}{4\pi^3}\frac{4}{3}\pi k^3 = \frac{1}{3\pi^2}Vk^3 = \frac{1}{3\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2}VE^{3/2} \qquad [10.45]$$

în acord cu [10.35].

Am văzut mai sus că în starea fundamentală a gazului Fermi cei N fermioni ocupă toate nivelele până la energia Fermi E_F. Astfel, în spaţiul k toate stările până la o valoare maximă a lui k egală cu k_F sunt ocupate, în timp ce stările pentru care $k > k_F$ sunt libere. Cu alte cuvinte, toate stările uniparticulă ocupate ale unui gaz Fermi la temperatura de zero absolut umplu o sferă în spaţiul k de rază k_F. Această sferă, numită *sfera Fermi* conţine, atunci,

$$\frac{1}{3\pi^2}Vk_F^3 = N \qquad [10.46]$$

stări uniparticulă, astfel încât

$$k_F = (3\pi^2\rho)^{1/3}. \qquad [10.47]$$

La suprafaţa sferei Fermi, numită *suprafaţa Fermi*, energia este energia Fermi

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m}k_F^2 \qquad [10.48]$$

şi vedem că rezultatul [10.39] se obţine din substituirea lui [10.47] în [10.48]. De asemenea, este convenabil să introducem impulsul Fermi şi viteza Fermi, astfel încât

$$E_F = \frac{p_F^2}{2m} = \frac{1}{2}mv_F^2 . \qquad [10.49]$$

Proprietăţile termice ale metalelor

Ca un exemplu, să considerăm conducţia electronilor în metale. În metale, o parte din electroni se pot deplasa liber şi sun responsbili de conductivitatea electrică. Aceştia se numesc *electroni de conducţie*, în contrast cu acei electroni legaţi de nuclee în centrele fixe din cristalele metalelor. Mecanica statistică clasică prevede că o particulă liberă trebuie să contribuie la capacitatea calorică a unui sistem cu mărimea $3k/2$, unde k este constanta lui Boltzmann. Dacă electronii de conducţie se mişcă liber prin metal, atunci contribuţia electronică la capacitatea calorică trebuie să fie $(3/2)kN$, unde N este numărul acestor electroni. Contribuţia electronică observată este mai mică decât 1% din această valoare, iar acest lucru s-a dovedit a fi imposibil de explicat cu ajutorul mecanicii statistice clasice. Această dificultate a fost depăşită de modelul electronilor liberi dezvoltat în 1928 de A. Sommerfeld, în cadrul căruia se consideră că electronii de conducţie formează un gaz Fermi limitat de suprafeţele metalului. În conductorii comuni, argint, aur şi cupru există un electron de conducţie per atom astfel încât densitatea numerică ρ este egală cu densitatea numerică a atomilor. Pentru argint $\rho \cong 5{,}8\times10^{28}$ atomi m^{-3} şi, folosind [10.39] cu m egal cu masa electronului, se găseşte energia Fermi $E_F \cong 8{,}8\times10^{-19}$ J $\cong$ 5,5 eV. Din [10.42], energia medie pe electron la $T = 0$ este $\bar{E} \cong 3{,}3$ eV. Dacă am vrea ca un gaz clasic să aibă o energie medie pe particulă egală cu aceea a unui gaz Fermi la

temperatura de zero absolut, $\overline{E}$, acest gaz clasic ar trebui încălzit la o temperatură T_c astfel încât

$$\frac{3}{2}kT_c = \overline{E}. \qquad [10.50]$$

Astfel, în cazul de faţă, cu $\overline{E} \cong 3{,}3$ eV, vedem că $T_c \cong 2{,}6 \cdot 10^4$K.

Când este cedată energie termică unui gaz Fermi de electroni, unii electroni efectuează tranziţii pentru a ocupa nivele de energie cu $E > E_F$. La temperatura camerei $T_r \cong 300$ K, energia termică accesibilă este $(3/2)kT_r \cong 0{,}039$ eV. Este atât de mică în comparaţie cu E_F încât numai foarte puţini electroni cu energiile apropiate de E_F pot fi excitate. Astfel, distribuţia de energie rămâne apropiată celei de la zero absolut (fig.10.4), fracţiunea electronilor excitaţi fiind de ordinul $T_r/T_F \cong 0{,}005$, unde $T_F = E_F/k$ este *temperatura Fermi.*

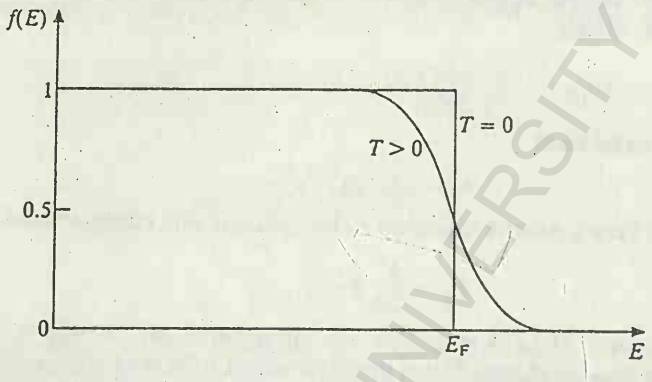


Fig.10.4 Probabilitatea $f(E)$ ca, într-un gaz de fermioni, un nivel de energie E să fie ocupat la $T = 0$ şi la $T > 0$, unde $T \ll E_F/k$.

Acest lucru, la rândul lui, sugerează că electronii de conducţie contribuie numai într-o mică proporţie la căldura specifică a metalului, care este aproape în întregime determinată de mişcarea termică a ionilor (nuclee + electroni legaţi). Această descoperire a lui Sommerfeld a lămurit ceea ce a fost, mult timp, o enigmă.

Materia degenerată din stele

Ca un al doilea exemplu de folosire a modelului gazului Fermi în jurul temperaturii de zero absolut, vom considera pe scurt cazul stelelor aflate la finele procesului de evoluţie - piticele albe şi stelele neutronice. O stea de masă M şi rază R poate fi considerată în echilibru hidrostatic, presiunea gravitaţională fiind contrabalansată de presiunile datorate atât agitaţiei termice a constituenţilor săi, cât şi a radiaţiei. Pe măsură ce combustibilul nuclear se consumă, steaua se contractă şi presiunea creşte. În cele din urmă, fermionii constituenţi ai miezului stelei se găsesc în starea de energie a sistemului cea mai coborâtă posibil şi se spune că formează un gaz Fermi *degenerat*. Stele de mase mai mici sau comparabile cu acelea ale Soarelui suferă un colaps către piticele albe, cu diametrul de ordinul a 10.000 km. În aceste condiţii, principala sursă de presiune, ce o contrabalansează pe cea gravitaţională, se datoreşte gazului Fermi de *electroni*. În exploziile de supernove se pot forma stele cu densităţi mult mai mari. La o densitate tipică de 10^{18} kg m^{-3}, cei mai mulţi electroni au fost absorbiţi de protoni (dezintegrare beta inversă), formând astfel neutronii. Aceste stele se numesc *stele neutronice* şi au

câţiva zeci de kilometri în diametru. În acest caz, presiunea ce o contrabalansează pe cea gravitaţională se datoreşte gazului Fermi de *neutroni*.

Să considerăm mai întâi cazul stelelor pitice albe, a căror densitate masică d variază în domeniul 10^7 kg m^{-3} $\leq d \leq$ 10^{12} kg m^{-3}, iar temperaturile T sunt mai mici de 10^7K. Întrucât aceste stele sunt la finele perioadei lor de viaţă, reacţiile nucleare de fuziune au convertit cea mai mare parte a nucleelor de hidrogen în nuclee de ^{12}C sau ^{16}O în centrul stelei, înconjurate de o pătură exterioară de nuclee de ^{4}He. Dacă ne mulţumim cu un model ce ne dă doar ordinul de mărime, vom presupune că toate nucleele sunt de acelaşi fel, cu numărul atomic Z, iar numărul de masă $A = 2Z$. La densităţi $d > 10^7$ kg m^{-3} şi $A \leq 16$, spaţiul intermediar este mai mic decât raza unui atom unielectronic cu sarcina nucleară Ze. Din acest motiv atomii sunt ionizaţi în totalitate (ionizare sub presiune), iar electronii formează un gaz Fermi, energia Fermi fiind dată de [10.39], unde ρ este densitatea numerică a electronilor, iar m este masa electronilor. Deoarece sunt Z electroni per nucleu, iar fiecare nucleu are aproximativ masa AM_p, unde M_p este masa protonului, avem $\rho = Zd/(AM_p)$. Pentru densităţile şi temperaturile tipice $kT < E_F$, încât gazul electronic poate fi degenerat şi contribuie cu energie cinetică totală $E_k = (3/5)NE_F$, unde N este numărul total de electroni. Aceasta este o expresie nerelativistă ce ar trebui modificată în cazul că energia are valori mari. Energia totală cu care contribuie mişcarea termică a ionilor este mică în comparaţie cu energia cinetică a electronilor şi se poate neglija. În această aproximaţie, folosindu-ne de [10.39], putem afla energia totală (cinetică plus gravitaţională) a stelei

$$E_T = E_K - \frac{3}{5}\frac{GM^2}{R} = N\frac{3\hbar^2}{10m}\left(\frac{3\pi^2 Zd}{AM_p}\right)^{2/3} - \frac{3}{5}\frac{GM^2}{R} \qquad [10.51]$$

unde R şi M sunt, respectiv, raza şi masa stelei, iar G este constanta gravitaţională. $G = 6{,}67\cdot10^{-11}$ Nm^{2}kg^{-2}. Deoarece $N \cong ZM/(AM_p)$, şi $d = M/(4\pi R^3/3)$ putem scrie pe E_T în funcţie de R şi M astfel

$$E_T = a\frac{M^{5/3}}{R^2} - \frac{3}{5}\frac{GM^2}{R} \qquad [10.52]$$

unde

$$a = \frac{1}{5}\left(\frac{3}{2}\right)^{7/3}\pi^{2/3}\frac{\hbar^2}{m}\left(\frac{Z}{AM_p}\right)^{5/3}. \qquad [10.53]$$

Pentru o anumită valoare a masei M, E_T ca funcţie de R, tratat ca un parametru, trebuie să aibă un minmum la echilibru, aşa încât $dE_T/dR = 0$. Această condiţie ne dă o relaţie între masa stelei şi raza sa. Folosind [10.52], la echilibru, găsim relaţia

$$R = \frac{10a}{3G}M^{-1/3}. \qquad [10.54]$$

Se vede că în acest caz nerelativist întotdeauna există o configuraţie de echilibru pentru orice masă stelară M. Acest lucru nu mai este corect în cazul densităţilor mari, când ar trebui folosite expresii relativiste. S-a determinat (vezi Problema 10.3) că există o limită superioară a masei stelare, numită *limita Chandrasekhar*, deasupra căreia steaua devine instabilă.

Într-o tratare relativistă, se găseşte în cazul stelelor neutronice (ca şi în cazul piticelor albe) că există o masă critică - limita Chandrasekhar - deasupra căreia echilibrul nu mai este posibil (vezi Problema 10.3). Dacă nu luăm în considerare interacţia

neutronilor se găseşte o masă critică cam de două ori mai mare decât a Soarelui, care este puţin mai mare decât masa limită Chandrasekhar pentru piticele albe.

10.4. ATOMII CU DOI ELECTRONI

Revenim la sistemele compuse dintr-un număr mic de particule, începând cu atomii (sau ionii) alcătuiţi dintr-un nucleu de masă M şi sarcină Ze şi doi electroni, fiecare de masă m şi sarcină $-e$. Astfel, dacă $Z = 1$ sistemul este un ion negativ de hidrogen (H^-), dacă $Z = 2$ este un atom de heliu, dacă $Z = 3$ este un ion de litiu încărcat pozitiv (Li^+), ş.a.m.d. Într-o bună aproximaţie masa nucleară M poate fi considerată infinit de mare în comparaţie cu masa electronului, m. Să ne alegem originea sistemului de coordonate în poziţia nucleului şi să notăm prin $\mathbf{r}_1$ şi $\mathbf{r}_2$ vectorii de poziţie ai celor doi electroni. Atunci, hamiltonianul sistemului este

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{(4\pi\varepsilon_0)r_1} - \frac{Ze^2}{(4\pi\varepsilon_0)r_2} + \frac{e^2}{(4\pi\varepsilon_0)r_{12}} \qquad [10.55]$$

unde $r_{12} = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$. Când l-am scris pe [10.55] am luat în consideraţie interacţiile coulombiene dintre particule, dar am neglijat corecţiile mici care apar din interacţiile spin-orbită şi spin-spin. Ecuaţia Schrödinger cu valori proprii este

$$H\psi(q_1, q_2) = E\psi(q_1, q_2) \qquad [10.56]$$

unde q_i desemnează în mod colectiv variabilele de poziţie şi de spin ale electronului i. Deoarece hamiltonianul [10.55] este independent de spin, operatorii $\mathbf{S}^2$ şi S_z comută cu H, unde $\mathbf{S} = \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2$ este operatorul spinului total, iar $\mathbf{S}_i$ este operatorul de spin al electronului i. Operatorii $\mathbf{L}^2$ şi L_z comută, de asemenea, cu H, unde $\mathbf{L} = \mathbf{L}_1 + \mathbf{L}_2$ este operatorul momentului cinetic orbital total, $\mathbf{L}_i$ fiind momentul cinetic orbital al electronului i. Funcţiile proprii comune pentru H, $\mathbf{L}^2$, L_z, $\mathbf{S}^2$ şi S_z se pot scrie ca produse ale funcţiilor proprii spaţiale $\phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ ce satisfac ecuaţia Schrödinger cu valori proprii

$$H\phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = E\phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \qquad [10.57]$$

cu funcţiile de spin bielectronice $\chi(1,2)$, care sunt funcţii proprii pentru $\mathbf{S}^2$ şi S_z. Astfel, avem explicit:

$$\psi(q_1, q_2) = \phi_{L,M_L}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\,\chi_{S,M_S}(1,2) \qquad [10.58]$$

unde valorile proprii ale lui $\mathbf{L}^2$, L_z, $\mathbf{S}^2$ şi S_z sunt $L(L+1)\hbar^2$, $M_L\hbar$, $S(S+1)\hbar^2$ şi, respectiv, $M_S\hbar$. Funcţiile de spin χ_{S,M_s} s-au obţinut deja în paragraful 6.10. Cele două valori posibile ale numărului cuantic al spinului total sunt $S = 0$ şi $S = 1$. Când $S = 0$, există doar o singură funcţie de spin, starea de *singlet* χ_{100}, dată de [6.301], ce corespunde lui $M_s = 0$ şi este *antisimetrică* la schimbarea coordonatelor de spin ale celor doi electroni. Când $S = 1$, există trei stări de spin χ_{1,M_s}, cu $M_S = 1, 0, -1$, date de [6.302] şi care formează un *triplet*. Aceste trei stări de spin sunt *simetrice* la schimbarea coordonatelor de spin ale celor doi electroni.

Să introducem acum funcţia de undă *spaţială simetrică* $\phi^+_{L,M_L}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ astfel încât

$$\phi^+_{L,M_L}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \phi^+_{L,M_L}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) \qquad [10.59]$$

şi funcţia *spaţială antisimetrică* $\phi^-_{L,M_L}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ ce satisface relaţia

$$\phi^{-}_{L,M_L}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -\phi^{-}_{L,M_L}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1). \qquad [10.60]$$

Deoarece electronii sunt fermioni, funcţia de undă completă $\psi(q_1, q_2)$ a sistemului de doi electroni trebuie să fie *antisimetrică* la schimbarea coordonatelor q_1 şi q_2 (spaţiale şi de spin). Din [10.58] şi discuţiile anterioare, rezultă că pentru a obţine astfel de funcţii de undă antisimetrice $\psi(q_1, q_2)$ trebuie, fie să multiplicăm funcţiile de undă spaţiale simetrice $\phi^{+}_{L,M_L}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ cu starea de spin $S = 0$ (singlet) antisimetrică [6.301]

$$\psi^{S=0}(q_1, q_2) = \phi^{+}_{L,M_L}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)] \qquad [10.61]$$

fie să multiplicăm funcţiile de undă spaţiale antisimetrice $\phi^{-}_{L,M_L}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ cu una din cele trei funcţii simetrice de spin [6.302] ce aparţin tripletului $S = 1$

$$\psi^{S=1}(q_1, q_2) = \phi^{-}_{L,M_L}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \times \begin{cases} \alpha(1)\alpha(2) \\ \dfrac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)] \\ \beta(1)\beta(2) \end{cases} \qquad [10.62]$$

Teoria perturbaţiilor

Următoarea noastră sarcină este de a determina soluţiile spaţiale $\phi^{\pm}_{L,M_L}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ ale ecuaţiei Schrödinger [10.57], precum şi energiile proprii corespunzătoare. Din cauza termenului de interacţie electron-electron $e^2 / (4\pi\varepsilon_0 r_{12})$ în hamiltonianul [10.55], această ecuaţie nu se poate rezolva exact. Atunci, trebuie folosite metode de aproximare. Vom începe prin a trata această problemă cu ajutorul teoriei perturbaţiilor independente de timp.

Să rescriem hamiltonianul[10.55] astfel

$$H = H_0 + H' \qquad [10.63]$$

unde H_0, hamiltonianul "neperturbat", este

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{(4\pi\varepsilon_0)r_1} - \frac{Ze^2}{(4\pi\varepsilon_0)r_2} \qquad [10.64]$$

iar "perturbaţia" este termenul de interacţie electron-electron

$$H' = \frac{e^2}{(4\pi\varepsilon_0)r_{12}} \qquad [10.65]$$

Vedem că H_0 este suma a doi hamiltonieni pentru atomii hidrogenoizi unielectronici

$$H_0 = h_1 + h_2 \qquad [10.66]$$

unde

$$h_i = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{(4\pi\varepsilon_0)r_i}, \quad i = 1, 2. \qquad [10.67]$$

Funcţiile normate $\psi_{n_i l_i m_i}(\mathbf{r}_i)$ şi energiile proprii corespunzătoare E_{ni} ale ecuaţiei Schrödinger unielectronice

BCU IAŞI \ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$h_i \psi_{n_i l_i m_i}(\mathbf{r}_i) = E_{n_i} \psi_{n_i l_i m_i}(\mathbf{r}_i) \qquad [10.68]$$

au fost obţinute în paragraful 7.5. Folosind funcţiile $\psi_{n_i l_i m_i}(\mathbf{r}_i)$ putem construi funcţiile de undă în ordinul zero, spaţial simetrice (+) sau antisimetrice (–)

$$\phi_{\pm}^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi_{n_1 l_1 m_1}(\mathbf{r}_1)\psi_{n_2 l_2 m_2}(\mathbf{r}_2) \pm \psi_{n_1 l_1 m_1}(\mathbf{r}_2)\psi_{n_2 l_2 m_2}(\mathbf{r}_1) \qquad [10.69]$$

care sunt funcţii pentru H_0 şi corespund energiei totale neperturbate

$$E_{n_1 n_2}^{(0)} = E_{n_1} + E_{n_2} = -\frac{Z^2 e^2}{(4\pi\varepsilon_0) 2a_0}\left(\frac{1}{n_1^2} + \frac{1}{n_2^2}\right) \qquad [10.70]$$

unde $a_0 = 4\pi\varepsilon_0 \hbar^2/me^2$ este raza Bohr. Numărul cuantic al momentului cinetic orbital total L poate lua valorile $L = |l_1 - l_2|, |l_1 - l_2| + 1, \ldots, l_1 + l_2$, iar pentru un L dat sunt valorile posibile ale lui $M_L = -L, -L+1, \ldots, L$.

De obicei, valorii L a numărului cuantic a momentului cinetic orbital total i se asociază o literă de cod după următoarea corespondenţă (vezi paragraful 6.3)

$L =$	0	1	2	3	4	5	
	↕	↕	↕	↕	↕	↕	
	S	P	D	F	G	H	...

Starea fundamentală

Să ne concentrăm atenţia asupra stării fundamentale. Se vede din [10.69] şi [10.70] că starea neperturbată de energie minimă se obţine atunci când fiecare dintre electroni se află în starea fundamentală a sistemului unielectronic. Adică, fiecare electron este pe un nivel ($1s$), astfel încât $n_1 = n_2 = 1$ şi $l_1 = l_2 = m_1 = m_2 = 0$ (ceea ce implică faptul că $L = M_L = 0$). Uitându-ne la [10.69] vedem că numai funcţiile de undă spaţiale simetrice pot avea această formă, deoarece funcţia de undă spaţială antisimetrică se anulează atunci când ambii electroni sunt în aceeaşi stare. În cadrul acestui model de particule independente starea fundamentală a atomilor (ionilor) cu doi electroni poate fi desemnată $(1s)^2$, ceea ce înseamnă că ambii electroni sunt în starea $1s$. Folosind [10.70] se vede că energia stării fundamentale neperturbate este

$$E^{(0)} = -\frac{Z^2 e^2}{(4\pi\varepsilon_0) a_0}. \qquad [10.71]$$

Deoarece $e^2/[(4\pi\varepsilon_0)2a_0] \cong 13{,}6$ eV este potenţialul de ionizare al atomului de hidrogen (cu masă nucleară infinită) vedem că valoarea lui $E^{(0)}$ este $E^{(0)} \cong -2Z^2 \times 13{,}6$ eV. Funcţia de undă neperturbată corespunzătoare, normată la unitate este

$$\phi^{(0)}(r_1, r_2) = \psi_{1s}(r_1)\psi_{1s}(r_2) = \frac{1}{\pi}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 \exp[-Z(r_1 + r_2)/a_0] \qquad [10.72]$$

unde $L = 0$, $M_L = 0$, iar indicele (+) a fost omis pentru a simplifica notaţia.

În primul ordin al teoriei perturbaţiilor, energia stării fundamentale este

$$E = E^{(0)} + E^{(1)} \qquad [10.73]$$

unde $E^{(1)}$, coreţia în ordinul întâi, se obţine din [8.15] şi [10.65] prin

$$E^{(1)} = \int \left|\phi^{(0)}(r_1, r_2)\right|^2 \frac{e^2}{(4\pi\varepsilon_0) r_{12}} \, d\mathbf{r}_1 \, d\mathbf{r}_2 . \qquad [10.74]$$

BCU IAŞI VECHIUL UNIVERSITY LIBRARY

Vom calcula această integrală folosind un procedeu general ce poate fi folositor în multe calcule din fizica atomică. Cu ajutorul funcției generatoare a polinoamelor Legendre [6.82], vom dezvolta întâi mărimea $1/r_{12}$

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1}{(r_1^2 - 2r_1r_2\cos\theta + r_2^2)^{1/2}} = \frac{1}{r_1}\sum_{l=0}^{\infty}\left(\frac{r_2}{r_1}\right)^l P_l(\cos\theta), \quad r_1 > r_2$$
$$= \frac{1}{r_2}\sum_{l=0}^{\infty}\left(\frac{r_1}{r_2}\right)^l P_l(\cos\theta), \quad r_1 < r_2 \qquad [10.75]$$

unde θ este unghiul dintre vectorii $\mathbf{r}_1$ și $\mathbf{r}_2$ astfel încât

$$\cos\theta = \cos\theta_1\cos\theta_2 + \sin\theta_1\sin\theta_2\cos(\phi_1 - \phi_2). \qquad [10.76]$$

Aici (θ_1,ϕ_1) și (θ_2,ϕ_2) sunt unghiurile polare ale vectorilor $\mathbf{r}_1$ și, respectiv, $\mathbf{r}_2$. Formula [10.75] se poate transcrie într-o formă mai compactă

$$\frac{1}{r_{12}} = \sum_{l=0}^{\infty}\frac{(r_<)^l}{(r_>)^{l+1}}P_l(\cos\theta) \qquad [10.77]$$

unde $r_<$ este cel mai mic, iar $r_>$ cel mai mare dintre r_1 și r_2. Folosind teorema de adunare [6.129] a armonicelor sferice, avem de asemenea

$$\frac{1}{r_{12}} = \sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{+l}\frac{4\pi}{2l+1}\frac{(r_<)^l}{(r_>)^{l+1}}Y_{lm}^*(\theta_1,\phi_1)Y_{lm}(\theta_2,\phi_2). \qquad [10.78]$$

Să substituim acum această dezvoltare în [10.74] și să folosim faptul că armonicele sferice sunt ortonormate pe sfera unitate (vezi [6.103]. Deoarece funcția $\phi^{(0)}(r_1, r_2)$, dată de [10.72] are simetrie sferică și deoarece $Y_{00} = (4\pi)^{-1/2}$, se obține imediat, integrând peste unghiurile polare (θ_1, ϕ_1) și (θ_2, ϕ_2),

$$E^{(1)} = \frac{e^2}{(4\pi\varepsilon_0)}\sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{+l}\frac{(4\pi)^2}{2l+1}\int_0^\infty dr_1 r_1^2\int_0^\infty dr_2\, r_2^2\left|\phi^{(0)}(r_1,r_2)\right|^2\frac{(r_<)^l}{(r_>)^{l+1}}\times$$
$$\times\int d\Omega_1 Y_{lm}^*(\theta_1,\phi_1)Y_{00}\int d\Omega_2\, Y_{00}Y_{lm}(\theta_2,\phi_2) =$$
$$= \frac{e^2}{(4\pi\varepsilon_0)}\sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{+l}\frac{(4\pi)^2}{2l+1}\int_0^\infty dr_1 r_1^2\int_0^\infty dr_2\, r_2^2\left|\phi^{(0)}(r_1,r_2)\right|^2\frac{(r_<)^l}{(r_>)^{l+1}}\delta_{l,0}\delta_{m,0}. \qquad [10.79]$$

Astfel, toți termenii din această sumă dublă se anulează, cu excepția primului, pentru care $l = m = 0$. Folosind expresia [10.72] pentru $\phi^{(0)}(r_1, r_2)$ avem atunci

$$E^{(1)} = 16\frac{e^2}{(4\pi\varepsilon_0)}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^6\int_0^\infty dr_1 r_1^2\int_0^\infty dr_2\, r_2^2\exp[-2Z(r_1+r_2)/a_0]\frac{1}{r_>} =$$
$$= 16\frac{e^2}{(4\pi\varepsilon_0)}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^6\int_0^\infty dr_1 r_1^2\exp(-2Zr_1/a_0)\times \qquad [10.80]$$
$$\times\left[\frac{1}{r_1}\int_0^{r_1} dr_2\, r_2^2\exp(-2Zr_2/a_0) + \int_{r_1}^\infty dr_2\, r_2\exp(-2Zr_2/a_0)\right].$$

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Integralele se rezolvă imediat şi dau rezultatul

$$E^{(1)} = \frac{5}{8}\frac{e^2}{(4\pi\varepsilon_0)a_0}Z \qquad [10.81]$$

În *Tabelul 10.1* sunt date pentru câteva valori ale lui Z energiile neperturbate $E^{(0)}$ şi valorile în primul ordin al perturbaţiilor $E^{(0)} + E^{(1)}$ şi sunt comparate şi cu valorile precise obţinute prin metoda variaţională Rayleigh-Ritz ce foloseşte funcţii de probă complicate. Pe măsură ce Z creşte perturbaţia $1/r_{12}$ devine relativ mai puţin importantă în comparaţie cu interacţiunile dintre electroni şi nuclee, iar acurateţea acestui rezultat simplu în ordinul întâi creşte.

Tabelul 10.1
Valorile energiei fundamentale a diferiţilor atomi şi ioni cu doi electroni (în electroni volţi)

Z	Ionul	A $E^{(0)}$	B $E^{(0)} + E^{(1)}$	C Variaţional	Valori precise
2	He	-108,85	-74,83	-77,50	-79,02
3	Li^+	-244,90	-193,88	-196,52	-198,10
4	Be^{2+}	-435,39	-367,36	-370,08	-371,71
5	B^{3+}	-680,29	-595,39	-597,84	-599,47
6	C^{4+}	-979,62	-877,57	-880,30	-881,93

A = Valorile neperturbate din [10.71].
B = Teoria perturbaţiilor în ordinul întâi folosind pentru $E^{(1)}$ expresia [10.81].
C = Metoda Rayleigh-Ritz folosind [10.87].

Metoda variaţională

Metoda variaţională discutată în secţiunea 8.3 se poate folosi pentru determinarea nivelelor de energie ale atomilor. Să ne amintim că dacă H este hamiltonianul unui sistem cuantic, iar ϕ o funcţie de undă acceptabilă fizic, funcţionala

$$E[\phi] = \frac{\langle\phi|H|\phi\rangle}{\langle\phi|\phi\rangle} \qquad [10.82]$$

conduce la un principiu variaţional pentru valorile proprii discrete ale hamitonianului. Mai mult, ne dă de asemenea un princpiu minim pentru energia stării fundamentale (vezi [8.145]). Astfel, dacă urmăm metoda variaţională Rayleigh-Ritz şi folosim funcţiile de probă ϕ, ce depind de parametrii variaţionali $\lambda_1, \lambda_2, \ldots$, expresia [10.82] se transformă într-o funcţie $E(\lambda_1, \lambda_2, \ldots)$ de parametrii $\lambda_1, \lambda_2, \ldots$, iar energia optimă a stării fundamentale se determină prin minimizarea lui $E(\lambda_1, \lambda_2, \ldots)$ în raport cu parametrii λ_i.

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În cazul atomilor (ionilor) cu doi electroni pe care îl studiem aici, hamiltonianul H este dat de [10.55]. Defectul fundamental al funcţiei de undă (neperturbată) în ordinul zero [10.72] - cu care s-a obţinut corecţia de energie în ordinul întâi [10.81] - este aceea că fiecare electron se mişcă în câmpurile complet necranate ale nucleelor. Pentru a lua, cu aproximaţie, în considerare efectul de ecranare al fiecărui electron asupra celuilalt, vom alege o funcţie de probă simplă, uniparametrică de forma

$$\phi(\lambda, r_1, r_2) = \frac{1}{\pi}\left(\frac{\lambda}{a_0}\right)^3 \exp[-\lambda(r_1 + r_2)/a_0] \qquad [10.83]$$

unde λ este un parametru variaţional. Comparând-o cu [10.72] vedem că λe poate fi interpretat ca o "sarcină efectivă". Deoarece funcţia de probă [10.83] este normată la unitate, expresia variaţională [10.82] devine

$$E(\lambda) = \int \phi^*(\lambda, r_1, r_2)\, H\, \phi(\lambda, r_1, r_2)\, \mathrm{d}r_1\, \mathrm{d}r_2 \qquad [10.84]$$

Aceasta se poate evalua uşor (vezi Problema 10.4) şi dă

$$E(\lambda) = (\lambda^2 - 2Z\lambda + \frac{5}{8}\lambda)\frac{e^2}{(4\pi\varepsilon_0)a_0}. \qquad [10.85]$$

Minimul lui E ca funcţie de λ se obţine când $\mathrm{d}E/\mathrm{d}\lambda = 0$, din care obţinem

$$\lambda = Z - \frac{5}{16}. \qquad [10.86]$$

Cu această valoare a lui λ, minimul energiei este dat de

$$E = -\left(Z - \frac{5}{16}\right)^2 \frac{e^2}{(4\pi\varepsilon_0)a_0}. \qquad [10.87]$$

Valorile lui E pentru diferiţi atomi bielectronici sunt incluse în Tabelul 10.1. Amintind că o estimare variaţională a energiei stării fundamentale reprezintă o limită superioară, se vede că valorile variaţionale din Tabelul 10.1 sunt mai precise decât cele date de teoria perturbaţiilor în ordinul întâi. Pentru a obţine valorile foarte precise din ultima coloană a Tabelului 10.1 sunt necesare funcţii de probă mult mai elaborate, care depind de mai mulţi parametri variaţionali. Este demn de menţionat că valoarea precisă de $-79{,}2$ eV a energiei nerelativiste a stării fundamentale a heliului, prezentată în Tabelul 10.1, corespunde potenţialului de ionizare de 198345 cm^{-1} care este în foarte bun acord cu valoarea experimentală $(198310{,}82 \pm 0{,}15)$ cm^{-1}. Când se iau în consideraţie masa finită a nucleelor precum şi alte corecţii relativiste şi radiative, potenţialul teoretic de ionizare al heliului este 198310,699 cm^{-1}, care este într-un acord fantastic cu valoarea experimentală. Pe măsură ce Z creşte, corecţiile relativiste devin relativ mai importante, iar pentru ionii de tipul heliului cu sarcină mare aproximaţia nerelativistă folosită în această secţiune nu mai este bună.

Detalii ale unor calcule mai detaliate pentru energiile stării fundamentale şi ale stărilor excitate ale atomilor şi ionilor cu doi electroni se pot vedea în Bransden şi Joachain (1983).

10.5. Atomii cu mai mulţi electroni

Să considerăm un atom sau un ion care are o sarcină Ze şi N electroni. Neglijând toate interacţiile, cu excepţia celei coulombiene şi considerând masa nucleului

infinit de mare în comparaţie cu masa electronului, vom scrie hamiltonianul sistemului sub forma

$$H = \sum_{i=1}^{N}\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{(4\pi\varepsilon_0)r_i}\right) + \sum_{i>j=1}^{N}\frac{e^2}{(4\pi\varepsilon_0)r_{ij}} \qquad [10.88]$$

unde r_i reprezintă vectorul de poziţie al electronului i în raport cu nucleul, $r_{ij} = |r_i - r_j|$, iar ultima sumă este peste toate perechile de electroni. Ecuaţia Schrödinger independentă de timp pentru funcţiile de undă ale atomului cu N electroni, $\psi(q_1,\ldots,q_N)$, este

$$H\psi(q_1,\ldots,q_N) = E\psi(q_1,\ldots,q_N) \qquad [10.89]$$

şi, deoarece electronii sunt fermioni, ne interesează soluţiile total antisimetrice ale lui [10.89].

Din cauza prezenţei în [10.88] a termenilor de interacţie electron-electron, $e^2/(4\pi\varepsilon_0)r_{ij}$, ecuaţia Schrödinger [10.89] nu este separabilă şi trebuie să folosim metode aproximative. În secţiunea precedentă am văzut că rezultate foarte precise pentru nivele de energie ale atomilor (ionilor) bielectronici se pot obţine cu un calcul variaţional Rayleigh-Ritz în care au fost folosite funcţii de probă foarte complicate ce conţin un mare număr de parametri variaţionali. Calcule variaţionale extinse de acest fel au fost făcute şi pentru alţi atomi uşori (ca litiul), dar această cale devine din ce în ce mai greoaie atunci când creşte numărul de electroni.

Punctul central în calculele ce privesc atomii cu mai mulţi electroni este *aproximaţia câmpului central*. Această aproximaţie se bazează pe un *model al particulelor independente* în care fiecare electron se mişcă într-un potenţial central $V(r)$ ce reprezintă atracţia faţă de nucleu precum şi efectul mediat al interacţiunilor repulsive al electronului cu toţi ceilalţi.

Putem obţine uşor forma potenţialului central pentru distanţe mici sau mari. Într-adevăr, când electronul este apropiat de nucleu el simte întregul potenţial coulombian datorit sarcinii nucleare Ze, şi avem

$$V(r) \underset{r\to 0}{\to} -\frac{Ze^2}{(4\pi\varepsilon_0)r}. \qquad [10.90]$$

Pe de altă parte, la distanţe mari, electronul simte un potenţial coulombian datorat nucleului ecranat de ceilalţi N-1 electroni. Astfel

$$V(r) \underset{r\to\infty}{\to} -\frac{[Z-(N-1)]e^2}{(4\pi\varepsilon_0)r} \qquad [10.91]$$

Determinarea potenţialului efectiv la distanţe intermediare constituie o problemă mult mai dificilă, la care ne vom întoarce îndată. Acum, totuşi este important să subliniem că la valori intermediare ale lui r potenţialul $V(r)$ - ce reprezintă atracţia nucleului plus repulsia mediată a celorlalţi electroni - trebuie să depindă în detaliu de distribuţia de sarcină a electronilor, sau cu alte cuvinte, de starea dinamică a electronilor. Rezultă că unul şi acelaşi potenţial efectiv $V(r)$ nu poate fi folosit pentru întregul spectru al atomului (ionului) complex. Totuşi, dacă ne limităm atenţia la starea fundamentală şi la primele stări excitate, este rezonabil să presupunem că se poate folosi ca punct de plecare un singur potenţial central $V(r)$.

Să revenim la hamiltonianul [10.88]. E clar din discuţia anterioară că o separare care să aibă sens a lui H într-o parte neperturbată şi o perturbaţie se poate face scriind

$$H = H_c + H_1 \qquad [10.92]$$

unde

$$H_c = \sum_{i=1}^{N}\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 + V(r_i)\right) = \qquad [10.93a]$$

$$= \sum_{i=1}^{N} h_i\,, \qquad h_i = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 + V(r_i) \qquad [10.93b]$$

este hamiltonianul ce corespunde aproximaţiei câmpului central, iar

$$H_1 = \sum_{i>j=1}^{N}\frac{e^2}{(4\pi\varepsilon_0)r_{ij}} - \sum_{i=1}^{N}\left(\frac{Ze^2}{(4\pi\varepsilon_0)r_i} + V(r_i)\right) \qquad [10.94]$$

este partea care a mai rămas din hamiltonian.

Să ne concentrăm atenţia asupra hamiltonianului H_c al câmpului central. Din [10.93b] vedem că el este suma a N hamiltonieni identici, h_i. Funcţiile proprii (normate) ale lui h_i sunt orbitali unielectronici, de câmp central $u_{n_i l_i m_i}(\mathbf{r})$, ce satisfac ecuaţia

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(r)\right)u_{nlm_l}(\mathbf{r}) = E_{nl}u_{nlm_l}(\mathbf{r}) \qquad [10.95]$$

unde am omis indicele i. Când am studiat problemele câmpului central în Cap.7, am văzut că valorile proprii E_{nl} ale energiei sunt independente de numărul cuantic magnetic m_l, iar orbitalii $u_{nlm_l}(\mathbf{r})$ sunt produse între funcţii radiale cu armonicele sferice

$$u_{nlm_l}(\mathbf{r}) = R_{nl}(r)Y_{lm_l}(\theta,\phi)\,. \qquad [10.96]$$

Numărul cuantic principal n poate lua valorile n = 1,2,..., în timp ce valorile permise pentru numărul cuantic al momentului cinetic orbital l sunt l = 0,1,...,n-1, iar cele pentru numărul cuantic magnetic m_l sunt m_l = -l,...-l+1,...,l. Pentru a lua în considerare spinul electronului multiplicăm orbitalii spaţiali unielectronici $u_{nlm_l}(\mathbf{r})$ cu funcţiile spinului 1/2 $\chi_{\frac{1}{2},m_s}$, formând astfel orbitalii de spin nomaţi

$$u_{nlm_lm_s}(q) = u_{nlm_l}(\mathbf{r})\chi_{\frac{1}{2},m_s}\,, \qquad m_s = \pm 1/2 \qquad [10.97]$$

caracterizaţi de patru numere cuantice n, l, m_l şi m_s. Deoarece energia E_{nl} nu depinde de numerele cuantice m_l şi m_s, credem că fiecare nivel de energie unielectronic este degenerat de ordinul $2(2l+1)$.

Deoarece hamiltonianul H_c al câmpului central este suma hamiltonienilor uniparticulă h_i, energia totală E_c a atomului în aproximaţia câmpului central este suma energiilor electronilor individuali

$$E_c = \sum_{i=1}^{N} E_{n_i l_i}\,. \qquad [10.98]$$

Funcţia de undă totală a câmpului central $\psi_c(q_1,...,q_N)$ este o funcţie de undă total antisimetrică construită din orbitalii de spin unielectronici [10.97]. Astfel, va fi un determinant Slater de forma [10.27], în care fiecare dintre indicii α, β,..., ν reprezintă câte un set diferit de patru numere cuantice (n, l, m_l, m_s), astfel încât să fie satisfăcut principiul lui Pauli.

Ordinea nivelelor de energie uniparticulă E_{nl} nu depinde în mod crucial de felul în care construim potenţialul $V(r)$. Plecând de la stările cele mai legate această ordine este dată de

$$1s, 2s, 2p, 3s, 3p, [4s,3d], 4p, [5s,4d], 5p, [6s,4f,5d], \ldots \qquad [10.99]$$

unde, ca de obicei, cifra reprezintă numărul cuantic principal, iar litera valoarea lui l, cu $l = 0,1,2,3,...$, corespunzând lui $s,p,d,f,...$. Parantezele din [10.99] precizează nivelele ce au o energie atât de apropiată, încât ordinea poate varia de la atom la atom. Electronii descrişi de orbitalii care au aceeaşi valoare a numărului cuantic n se spune că aparţin aceleiaşi *pături*. Păturile sunt notate prin $K,L,M,N,...$, după cum $n = 1,2,3,4,...$. Electronii ce au aceleaşi valori pentru n şi l se spune că aparţin aceleiaşi *subpături*. În acord cu discuţia noastră anterioară, sunt $2(2l+1)$ stări electronice care au aceleaşi valori ale lui n şi l, dar valori diferite pentru m_l şi m_s, astfel încât numărul maxim de electroni într-o subpătură este $2(2l + 1)$. După cum se vede din [10.98], în aproximaţia câmpului central energia totală E_c a atomului depinde numai de numărul de electroni ce ocupă fiecare dintre nivelele uniparticulă E_{nl}. Atunci, energia totală este determinată de *configuraţia electronică*, adică de distribuţia electronilor în raport cu numerele cuantice n şi l.

Sistemul periodic al elementelor

Suntem acum pregătiţi cu informaţia necesară pentru a discuta structura electronică a atomilor sau a ionilor. În cele ce urmează ne vom restrânge atenţia asupra *stării fundamentale* a atomilor *neutri*. Cei Z electroni ai unui atom cu numărul atomic Z vor ocupa atunci nivelele uniparticulă de energie cele mai coborâte în concordanţă cu cerinţele principiului de excluziune al lui Pauli. *Configuraţia stării fundamentale* a unui atom se obţine atunci prin distribuirea celor Z electroni pe un anumit număr f de subpături, primele $(f - 1)$ subpături fiind ocupate, dar ultima (cea care corespunde energiei celei mai ridicate) în general nu, cu excepţia unor valori particulare ale lui Z (2, 4, 10, 12, 18,...). Electronii cel mai puţin legaţi, ce se află în subpătura de cea mai mare energie şi în număr insuficient pentru a forma o altă subpătură închisă se numesc electroni de *valenţă*. Când trecem de la un atom cu numărul atomic Z la următorul, cu numărul atomic $Z + 1$, numărul de electroni creşte cu unu, cei $Z + 1$ electroni ocupând nivelele de energie cele mai coborâte permise de principiul lui Pauli.

Primul element ($Z = 1$) este atomul de hidrogen a cărui configuraţie a stării fundamentale este $1s$. Pentru $Z = 2$ (heliul), ambii electroni ocupă nivelul $1s$ şi configuraţia este $(1s)^2$, unde indicele superior arată numărul de electroni ce ocupă orbitalul (nl). Deoarece maximum doi electroni pot ocupa orbitalii $1s$, cei doi electroni ai atomului de heliu ocupă pătura K ($n = 1$), care este astfel "închisă". Pentru $z = 3$ (litiul), configuraţia stării fundamentale este $(1s)^2 2s$, deoarece configuraţia $(1s)^3$ este interzisă de principiul lui Pauli. Următorul element este beriliul cu $Z = 4$. Al patrulea electron poate şi el ocupa nivelul $2s$, astfel încât configuraţia stării fundamentale a beriliului este $(1s)^2(2s)^2$. Pentru $Z = 5$ (borul) pătura K şi subpătura $2s$ sunt pline, aşa încât al cincilea electron trebuie să ocupe un nivel $2p$. Când Z creşte de la 5 la 10 (neonul), pătura L ($n = 2$) se completează, iar pentru $Z = 11$ (sodiul), al unsprezecelea electron trebuie să ocupe nivelul $3s$, ce aparţine păturii M.

De la $Z = 11$ la $Z = 18$ (argonul), se umplu progresiv şi nivelele $3p$. La $Z = 19$ (potasiul) ne-am aştepta ca al nouăsprezecelea electron să ocupe nivelul $3d$, dar de fapt nivelul $4s$ are o energie mai mică decât nivelul $3d$, astfel încât configuraţia potasiului este $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6 4s$.

În acelaşi mod se poate studia configuraţia electronică a tuturor elementelor cu valori mai mari ale lui Z. Informaţii suplimentare sunt date de *valoarea termenilor* care indică numerele cuantice ale momentelor cinetice totale orbitale şi de spin (L şi, respectiv, S) precum şi numărul cuantic al momentului cinetic total J. Termenul este reprezentat în aşa numita *notaţie Russel-Saunders*

$$^{2S+1}L_J$$

unde reamintim că literele de cod $S,P,D,F,...$ corespund lui $L = 0,1,2,3,...$

Gazele nobile (He, Ne, Ar, Kr, Xe) au o pătură K sau subpătură p completă şi sunt inerte din punct de vedere chimic întrucât este nevoie de o cantitate apreciabilă de energie pentru a perturba aceşti atomi. Dacă există un electron de valenţă în afara unei pături închise, ca în cazul *alcalinelor* (Li, Na, K, Rb, Cs), acesta se poate desprinde uşor, iar aceste elemente sunt foarte reactive. În mod similar, *halogenii* (F, Cl, Br, I), cărora le lipseşte un electron pentru a forma o pătură închisă, sunt de asemenea foarte reactivi din cauza tendinţei de a căpăta un electron de la alt atom.

Gazele nobile (He,Ar,Kr,...), alcalinele (Li, Na, K,...) şi halogenii (F, Cl, Br, I) sunt alte exemple de recurenţă cu creşterea lui Z, a unor proprietăţi chimice similare. Aceste periodicităţi au fost clasificate în 1869 de către Mendeleev în cadrul *tabelului periodic* al elementelor şi sunt în mod esenţial consecinţe ale principiului de excluziune al lui Pauli.

Determinarea potenţialului central

S-au propus câteva metode de obţinere a potenţialului central $V(r)$, cele mai importante dintre ele fiind modelele *Thomas-Fermi* şi *Hartree-Fock*. Vom descrie aici numai trăsăturile principale ale celor două moduri de abordare [2].

Teoria, dezvoltată independent de Thomas şi Fermi cu referire la starea fundamentală a atomilor (ionilor) complecşi şi cu un număr *mare* de electroni, se bazează pe considerente *statistice* şi *semi-clasice*. Cei N electroni ai sistemului sunt trataţi ca un gaz Fermi de electroni în starea fundamentală limitat la o regiune din spaţiu de către un potenţial central $V(r)$ ce se anulează la infinit. Se consideră că acest potenţial variază slab pe distanţe comparabile cu lungimile de undă de Broglie ale electronilor astfel încât sunt mulţi electroni prezenţi într-un volum în care $V(r)$ este aproape constant, iar atunci se pot aplica metode statistice în studiul gazul Fermi electronic. Metoda Thomas-Fermi are avantajul simplităţii: conduce la o ecuaţie "universală", care se poate rezolva numeric uşor, şi din care se pot obţine pentru orice atom multielectronic potenţialul central $V(r)$ precum şi densitatea de electroni $\rho(r)$. În mod particular metoda este folositoare în calculul mărimilor ce depind de "electronul mediu" (cum ar fi energia totală a atomului). Pe de altă parte, mărimile ce depind de electronii "externi" (cum ar fi potenţialul de ionizare) sunt descrise prost de modelul Thomas-Fermi.

O metodă mult mai elaborată de aproximaţie pentru studiul atomilor complecşi este cea a câmpului *self-consistent* sau *Hartree-Fock*. În acord cu aproximaţia particulelor independente şi cu principiul de excluziune al lui Pauli, în această metodă se consideră că funcţia de undă N-electronică este un *determinant Slater* [10.27], în care $u_\alpha(q_1)$, $u_\beta(q_2)$,..., $u_\nu(q_N)$, sunt orbitali de spin unielectronici, unde fiecare dintre indicii inferiori α, β,...,ν reprezintă un anumit set de patru numere cuantice (n,l,m_l,m_s). Determinantul Slater *optim* se va obţine folosind *metoda variaţională* pentru a determina cei mai buni orbitali de spin. Metoda Hartree-Fock este deci un caz particular al metodei variaţionale în care funcţia de

[2] O prezentare mai detaliată se poate găsi în Bransden şi Joachain (1983), Cap. 7.

probă ϕ pentru un atom cu N electroni este un determinant al cărui orbitali de spin (unielectronici) sunt optimizaţi. De observat că funcţia de undă pentru N electroni $\psi(q_1, q_2, \ldots, q_N)$, soluţie a ecuaţiei Schrödinger [10.89] se poate reprezenta doar printr-o sumă infinită de determinanţi Slater, astfel încât metoda Hartree-Fock poate fi considerată doar ca un "prim pas" în aflarea funcţiilor de undă şi a energiilor atomice. Mai remarcăm faptul că aplicarea metodei Hartree-Fock nu este limitată numai la atomi sau ioni, dar se poate aplica şi altor sisteme cum ar fi electronii dintr-o moleculă sau un solid, ori nucleonii dintr-un nucleu.

Să considerăm funcţionala $E[\phi] = \langle \phi | H | \phi \rangle$ din cadrul metodei variaţionale, unde H este hamiltonianul [10.88], iar funcţia de probă ϕ este un determinant Slater (normat la unitate) ce conţine orbitalii uniparticulă $u_\alpha(q_1)$, $u_\beta(q_2)$,..., $u_\nu(q_N)$, ce urmează a fi determinaţi. Variind pe $E[\phi]$ în raport cu orbitalii de spin, se află (vezi, de exemplu, Bransden şi Joachain, 1983) că orbitalii de spin trebuie să satisfacă un sistem de ecuaţii cuplate, denumit *ecuaţiile Hartree-Fock*, care sunt de forma

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \mathscr{V}(q_i) \right] u_\lambda(q_i) = E_\lambda u_\lambda(q_i), \qquad \lambda = \alpha, \beta, \ldots, \nu \qquad [10.100]$$

unde potenţialul Hartree-Fock $\mathscr{V}(q_i)$ reprezintă câmpul în care se mişcă electronul i, atunci când atomul este într-o stare dată (de exemplu starea fundamentală).

Ecuaţiile Hartree-Fock [10.100] arată similar cu ecuaţiile Schrödinger, având valori proprii uniparticulă, pentru fiecare din orbitalii de spin u_λ. Totuşi, ele nu sunt veritabile ecuaţii cu valori proprii, deoarece potenţialul Hartree-Fock $\mathscr{V}(q_i)$ depinde de ceilalţi $(N-1)$ orbitali de spin u_μ, cu $\mu \neq \lambda$. De fapt, pentru a rezolva sistemul de ecuaţii Hartree-Fock [10.100] se procedează prin *iteraţie*. Plecându-se cu orbitali de spin uniparticulă aproximativi $u_\alpha^{(2)}$, $u_\beta^{(2)}$,..., $u_\nu^{(2)}$, care la rândul lor dau un nou potenţial $\mathscr{V}^{(1)}$. Acest procedeu se repetă până când orbitalii de spin finali dau un potenţial $\mathscr{V}^{(n)}$ care este identic (în limita aproximaţiei dorite) cu potenţialul $\mathscr{V}^{(n-1)}$ obţinut în ciclul precedent. Potenţialul Hartree-Fock determinat în acest mod este cunoscut sub numele de *câmpul self-consistent* al atomului (ionului). În general potenţialul Hartree-Fock $\mathscr{V}$ este dependent de spin şi depinde şi de coordonatele unghiulare. Se poate obţine un potenţial central $V(r)$ de tipul celui discutat anterior, dacă se face o mediere peste variabilele unghiulare şi peste stările de spin.

Corecţii la aproximaţia câmpului central. Cuplajul *L-S* şi cuplajul *j-j*

Să considerăm acum principalele corecţii la aproximaţia câmpului central. Prima corecţie importantă adusă hamiltonianului H_c al câmpului central este termenul H_1, dat de [10.94], care reprezintă diferenţa dintre repulsia coulombiană reală a electronilor şi repulsia mediată a electronilor ce este prezentă în câmpul central $V(r)$. În particular, dacă $V(r)$ este un potenţial (central) Hartree-Fock, termenul H_1 conduce la aşa numitele *efecte de corelaţie, energia de corelaţie* E_{cor} fiind definită ca diferenţa dintre energia exactă (nerelativistă) E a unei stări atomice date şi energia Hartree-Fock corespunzătoare E_{HF}

$$E_{cor} = E - E_{HF}. \qquad [10.101]$$

În cazul atomilor (ionilor) uşori eroarea relativă E_{cor}/E în energia Hartree-Fock a stării fundamentale este în jurul a 1%. Se pot studia efectele de corelaţie folosindu-se *teoria perturbaţiei* plecând cu energiile şi funcţiile de undă Hartree-Fock ca aproximaţii de

"ordinul zero". Astfel, se poate folosi metoda variaţională încercând o funcţie de probă ϕ ca o combinaţie liniară de determinanţi Slater

$$\phi = \sum_i c_i \phi_i \qquad [10.102]$$

unde coeficienţii c_i sunt parametri variaţionali. Diferiţii determinanţi Slater ϕ_i se deosebesc prin alegerea orbitalilor de spin ocupaţi de electroni, şi corespund astfel diferitelor configuraţii electronice. Această tratare este cunoscută ca *metoda interacţiei configuraţiilor.*

A doua corecţie importantă la aproximaţia câmpului central se datoreşte *interacţiilor spin-orbită* ale electronilor, care până acum au fost ignorate. Dacă se lucrează în cadrul modelului particulelor independente, se scrie termenul de corecţie spin-orbită într-o formă ce este o extensie a relaţiei [8.102], şi anume

$$H_2 = \sum_i \xi(r_i) \mathbf{L}_i \cdot \mathbf{S}_i \qquad [10.103]$$

unde $\mathbf{L}_i$ este operatorul momentului cinetic orbital al electronului i, $\mathbf{S}_i$ este operatorul momentului său cinetic de spin iar,

$$\xi(r_i) = \frac{1}{2m^2c^2} \frac{1}{r_i} \frac{dV(r_i)}{dr_i}. \qquad [10.104]$$

Adăugând corecţiile H_1 şi H_2 hamiltonianului H_c al câmpului central, obţinem hamiltonianul total

$$H = H_c + H_1 + H_2 \qquad [10.105]$$

Pentru a studia efectele termenilor H_1 şi H_2 se poate folosi teoria perturbaţiei, plecând cu funcţiile proprii şi energiile proprii ale lui H_c ca aproximaţia de ordin zero. Maniera în care trebuie tratat calculul de perturbaţie depinde de mărimea relativă a celor doi termeni perturbatori H_1 şi H_2. Cazul $|H_1| \gg |H_2|$ apare la valori mici şi intermediare ale lui Z şi se numeşte *cuplaj L - S.* Situaţia $|H_2| \gg |H_1|$ apare la atomii cu Z mare şi este cazul *cuplajului* $j-j$. Situaţia în care ambele perturbaţii H_1 şi H_2 sunt comparabile se numeşte *cuplajul intermediar.*

10.6. Molecule

Studiul structurii moleculare este considerabil mai dificil decât cel al atomilor izolaţi, dar din fericire problema se poate simplifica mult datorită faptului că masa electronilor este mult mai mică decât cea a nucleelor, în timp ce forţele la care sunt supuse atât electronii, cât şi nucleele sunt comparabile ca intensitae. Ca rezultat, mişcarea nucleelor este mult mai lentă decât cea a electronilor şi nucleele ocupă poziţii aproape fixe în interiorul moleculei.

Date evidenţiate prin difracţia razelor X şi prin spectre moleculare ne arată că atunci când atomii se asociază pentru a forma molecule, păturile interne puternic legate ale electronilor sunt aproape neperturbate, şi rămân localizate în jurul fiecărui nucleu. Electronii exteriori, pe de altă parte, sunt delocalizaţi pe toată molecula, şi tocmai distribuţia de sarcină a acestor electroni de *valenţă* determină forţele de legătură. Ordinul de mărime al distanţei energetice dintre nivelele mişcării electronilor de valenţă se poate aprecia folosind următorul argument. Fie a distanţa tipică dintre nucleele din moleculă. Conform principiului de nedeterminare, mărimea impulsului electronilor de valenţă este

de ordinul $\hbar/a$, astfel încât o estimare grosieră a energiei lor cinetice, şi de aici a mărimii E_e a energiilor electronice, este dată de

$$E_e \cong \frac{\hbar^2}{ma^2} \qquad [10.106]$$

unde m este masa electronului. Deoarece experienţa de difracţie a neutronilor indică faptul că $a \cong 1$ Å, vedem că E_e este de ordinul a câţiva eV. Rezultatul [10.106] ne dă în mod clar şi o estimare a separării energetice dintre cele mai joase nivele electronice din moleculă. Liniile spectrale corespunzătoare se observă în regiunile ultraviolet şi vizibil.

Să considerăm acum mişcarea nucleelor. Acestea se pot clasifica în mişcări de translaţie şi de rotaţie a întregului aranjament (cuasi-rigid) de echilibru precum şi mişcări interne de vibraţie a nucleelor în jurul poziţiilor lor de echilibru. Se poate separa mişcarea de translaţie introducând centrul de masă, ce se deplasează ca o particulă liberă în absenţa câmpurilor externe. În cele ce urmează vom presupune că a fost deja efectuată separarea mişcării centrului de masă şi vom considera numai mişcările de vibraţie şi de rotaţie ale nucleelor. Pentru a estima energia de vibraţie putem folosi următorul argument clasic. Dacă electronii sunt legaţi de moleculă printr-o forţă de mărimea F şi nucleele trebuie să fie legate prin forţe opuse dar egale. Considerând această forţă pur armonică cu o constantă de forţă k, frecvenţa unghiulară a mişcării electronilor va fi $\omega_e = (k/m)^{1/2}$, iar cea a mişcării nucleare de vibraţie va fi $\omega_N = (k/M)^{1/2}$, unde M este ordinul unei mase nucleare tipice. Raportul dintre energia mişcării de vibraţie şi cea a mişcării electronice este astfel $\hbar\omega_N/\hbar\omega_e \cong (m/M)^{1/2}$, iar energia E_v asociată cu un nivel coborât de vibraţie este dată aproximativ de

$$E_v \cong \left(\frac{m}{M}\right)^{1/2} E_e. \qquad [10.107]$$

Raportul m/M fiind în domeniul 10^{-3} la 10^{-5}, se vede din [10.107] că E_v este cam de o sută de ori mai mică decât E_e, astfel încât tranziţiile tipice de vibraţie între nivelele adiacente de vibraţie, fără modificarea stării electronice, se vor afla în domeniul spectral infraroşu.

Pentru a estima energia de rotaţie E_r să considerăm cazul simplu al unei molecule biatomice, în care fiecare dintre nuclee are aceeaşi masă M şi la distanţa a. Momentul de inerţie al moleculei este $I = Ma^2/2$. Folosind rezultatul [6.136] care a fost obţinut în capitolul 6 pentru cazul unui rotor rigid, vedem că ordinul de mărime a energiei asociată unui nivel coborât de rotaţie este

$$E_r \cong \frac{\hbar^2}{Ma^2} \cong \frac{m}{M} E_e. \qquad [10.108]$$

Astfel, energiile moleculare de rotaţie sunt mai mici decât energiile electronice cu un factor de ordinul lui m/M şi mai mici decât energiile de vibraţie cu un factor de ordinul lui $(m/M)^{1/2}$. Mişcarea de rotaţie conduce la o despicare "de ordinul al doilea" a spectrului electronic, distanţa dintre linii fiind de ordinul 0,001 eV, ceea ce este foarte puţin în comparaţie cu despicare "de ordinul întâi", în jurul a 0,1 eV, produsă de mişcarea de vibraţie.

Mişcarea de rotaţie are ca efect şi despicarea spectrelor de vibraţie obţinute în cazul în care starea electronică nu se modifică, dând naştere spectrului de bandă de roto-vibraţie discutat în secţiunea 6.4. Tranziţiile dintre nivelele de rotaţie, ce aparţin aceluiaşi nivel electronic şi de vibraţie, dau naştere spectrelor de bandă de rotaţie ce se observă în regiunile infraroşului îndepărtat şi a microundelor la numere de undă de la 1 la 10^2 cm^{-1}.

Din cauza valorii foarte mici a raportului dintre masa electronului şi masa nucleară ($m/M \approx 10^{-3} - 10^{-5}$) şi deoarece perioada mişcării este de ordinul lui h împărţit prin energia sa, din [10.106] - [10.108] se vede că perioadele mişcării nucleare sunt mult mai mari decât perioadele mişcării electronilor. Astfel, mişcările electronice şi nucleare pot fi în mod esenţial tratate independent unele de altele şi într-o bună aproximaţie se pot determina stările electronice la fiecare valoare a distanţelor internucleare, considerând nucleele ca fiind fixe. Distribuţia de sarcină a electronilor este atunci o funcţie de poziţiile nucleelor şi determină mişcările nucleare. Această decuplare a mişcărilor electronice şi nucleare este cunoscută ca *aproximaţia Born-Oppenheimer*. În cele ce urmează, vom aplica aceste idei în studiul celei mai simple molecule: ionul molecular de hidrogen.

Ionul molecular de hidrogen

Ionul molecular de hidrogen H^+_2 este un sistem compus din doi protoni şi un electron. Se poate construi un sistem de coordonate al centrului de masă introducând vectorul de poziţie relativ **R** al celor doi protoni *A* şi *B* şi vectorul de poziţie **r** al electronului în raport cu centrul de masă al lui *A* şi *B* (vezi fig.10.5). Ecuaţia Schrödinger este

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu_{AB}}\nabla^2_{\mathbf{R}} - \frac{\hbar^2}{2\mu_e}\nabla^2_{\mathbf{r}} - \frac{e^2}{(4\pi\varepsilon_0)r_A} - \frac{e^2}{(4\pi\varepsilon_0)r_B} + \frac{e^2}{(4\pi\varepsilon_0)R} - E\right]\psi(\mathbf{r},\mathbf{R}) = 0 \quad [10.109]$$

unde r_A şi r_B sunt distanţele dintre electron şi protonii *A* şi *B*.

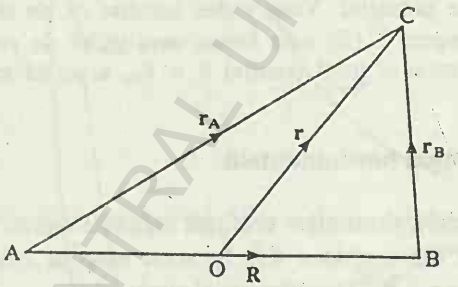


Fig.10.5 Un sistem de coordonate pentru ionul molecular de hidrogen H^+_2.

Masa redusă a sistemului de doi protoni este $\mu_{AB} = M_p/2$, unde M_p este masa protonului iar μ_e este masa redusă a electronului în raport cu sistemul de doi protoni

$$\mu_e = \frac{m(2M_p)}{m + 2M_p} \cong m \qquad [10.110]$$

unde m este masa electronului,

În aproximaţia Born-Oppenheimer mişcarea electronică este descrisă prin funcţia de undă $\chi_j(\mathbf{r},\mathbf{R})$ ce satisface ecuaţia Schrödinger

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2_{\mathbf{r}} - \frac{e^2}{(4\pi\varepsilon_0)r_A} - \frac{e^2}{(4\pi\varepsilon_0)r_B} + \frac{e^2}{(4\pi\varepsilon_0)R} - E_j(\mathbf{R})\right]\chi_j(\mathbf{r},\mathbf{R}) = 0. \qquad [10.111]$$

BCU ASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Această ecuaţie se rezolvă menţinându-l constant pe R. Pentru fiecare valoare fixată a lui R, se obţine un set de energii proprii $E_j(\mathbf{R})$ cu funcţiile de undă corespunzătoare $\chi_j(\mathbf{r}, \mathbf{R})$. Funcţiile χ_j se numesc *orbitali moleculari*, în analogie cu orbitalii atomici introduşi în paragraful precedent.

Funcţia de undă completă $\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ se poate scrie, pentru un nivel electronic particular j, sub forma

$$\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = F_j(\mathbf{R})\,\chi_j(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \qquad [10.112]$$

unde $F_j(\mathbf{R})$ este o funcţie de undă ce descrie mişcarea nucleară. Inserând [10.112] în [10.109] şi folosind ecuaţia electronică [10.111] găsim că

$$\chi_j(\mathbf{r}, \mathbf{R})\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu_{AB}}\nabla_R^2 + E_j(\mathbf{R}) - E\right)F_j(\mathbf{R}) -$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu_{AB}}\left[F_j(\mathbf{R})\nabla_R^2\,\chi_j(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + 2\nabla_R F_j(\mathbf{R})\cdot\nabla_R\,\chi_j(\mathbf{r}, \mathbf{R})\right] = 0. \qquad [10.113]$$

În plus, deoarece variaţia orbitalilor moleculari $\chi_j(\mathbf{r},\mathbf{R})$ în raport cu coordonata internucleară R este mică, mărimea $\nabla_R\chi_j$ poate fi neglijată în comparaţie cu $\nabla^2{}_R F_j(\mathbf{R})$. În această aproximaţie, vedem că funcţia de undă ce descrie mişcarea nucleară satisface ecuaţia Schrödinger uniparticulă

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu_{AB}}\nabla_R^2 + E_j(\mathbf{R}) - E\right]F_j(\mathbf{R}) = 0 \qquad [10.114]$$

în care $E_j(\mathbf{R})$ joacă rol de potenţial. Vom vedea imediat că, în starea fundamentală a ionului molecular de hidrogen, $E_j(\mathbf{R})$ este forma unei gropi de potenţial, iar mişcarea nucleelor reprezintă o vibraţie în jurul poziţiei $R = R_0$, asociată cu o rotaţie a întregii molecule.

Starea electronică fundamentală

Vom studia nivelele electronice cele mai coborâte ale lui H_2^+ folosind metoda variaţională Rayleigh-Ritz din secţiunea 8.3. În acest scop să observăm mai întâi că, întrucât $\mathbf{r}_A = \mathbf{r} + \mathbf{R}/2$ şi $\mathbf{r}_B = \mathbf{r} - \mathbf{R}/2$, hamiltonianul electronic

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_r^2 - \frac{e^2}{(4\pi\varepsilon_0)}\left(\frac{1}{r_A} + \frac{1}{r_B} - \frac{1}{R}\right) \qquad [10.115]$$

este invariant la reflexia $\mathbf{r} \to -\mathbf{r}$. Dacă $\mathscr{P}$ este operatorul de paritate care îl modifică pe $\mathbf{r}$ în $-\mathbf{r}$, comută cu H, şi de aceeea putem găsi funcţii proprii comune lui $\mathscr{P}$ şi H. În acest context funcţiile proprii ale lui $\mathscr{P}$ se numesc *pare (gerade)* şi *impare (ungerade)* [3]

$$\mathscr{P}\chi_{j,g}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \chi_{j,g}(\mathbf{r}, \mathbf{R}), \quad \mathscr{P}\chi_{j,u}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = -\chi_{j,u}(\mathbf{r}, \mathbf{R}). \qquad [10.116]$$

Pentru R mare, sistemul se separă într-un atom de hidrogen şi un proton. Întrucât suntem interesaţi în stările cu energia cea mai joasă, vom căuta acele funcţii $\chi_j(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ ce se separă în $\psi_{1s}(r_A)$ sau $\psi_{1s}(r_B)$ la $R \to \infty$, unde ψ_{1s} este funcţia de undă a stării fundamentale a atomului de hidrogen. Acest fapt sugerează că aproximaţii ale lui χ_g sau χ_u

[3] În limba germană. Notaţiile *g* şi u sunt consacrate (N.T.)

(omitem indicele inferior *j* întrucât ne interesează numai stările cele mai joase din fiecare simetrie) pot fi de forma

$$\chi_g = \psi_{1s}(r_A) + \psi_{1s}(r_B), \qquad \chi_u = \psi_{1s}(r_A) - \psi_{1s}(r_B). \qquad [10.117]$$

În [10.117] s-au ales combinaţii particulare de $\psi_{1s}(r_A)$ şi $\psi_{1s}(r_B)$ pentru a obţine simetria pară sau impară. Această aproximaţie în care orbitalii atomici se combină liniar pentru a reprezenta funcţii de undă moleculare este cunoscută ca metoda *combinaţiilor liniare de orbitali atomici* LCAO) [4] şi se poate extinde şi pentru molecule mai complicate. Substituind funcţiile [10.117] în funcţionala Rayleigh-Ritz [8.130], vedem că

$$E_{g,u}(\mathbf{R}) = \frac{\int \chi^*_{g,u}(\mathbf{r},\mathbf{R})\, H\, \chi_{g,u}(\mathbf{r},\mathbf{R})\, d\mathbf{r}}{\int \left|\chi_{g,u}(\mathbf{r},\mathbf{R})\right|^2 d\mathbf{r}} \qquad [10.118]$$

ne dă o limită superioară pentru energiile $E_g(R)$ şi $E_u(R)$ pentru fiecare valoare a lui R.

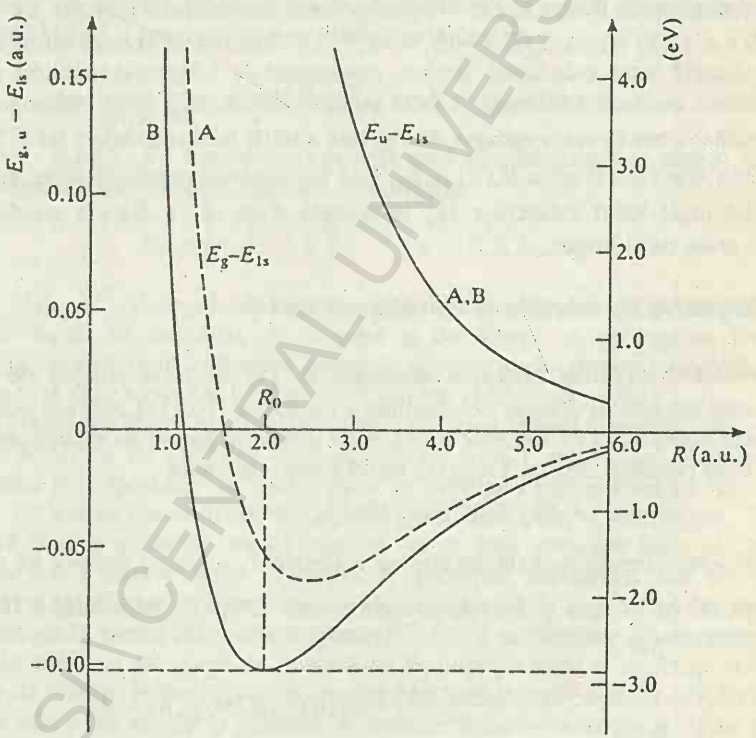


Fig.10.6 Curbele de energie potenţială cea mai joasă pentru H^+_2. Curbele notate cu *A* prezintă pe $E_g(R) - E_{1s}$ şi $E_u(R) - E_{1s}$, calculate din expresiile aproximative [10.119]. Liniile notate cu *B* reprezintă aceleaşi mărimi calculate printr-o metodă mai precisă. Energiile sunt date în unităţi atomice (1 u.a. de energie = 27,2 eV) precum şi în electron volt, în timp ce distanţa internucleară *R* este dată în unităţi atomice (1 u.a. de lungime = $a_0 = 5{,}29 \cdot 10^{-11}$ m).

[4] Abrevierea LCAO este şi ea consacrată (N.T.)

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Nu intrăm în detalii asupra evaluării integralelor din [10.118]. Rezultatele sunt

$$E_g(R) = E_{1s} + \frac{e^2}{(4\pi\varepsilon_0)R} \times \times \frac{(1 + R/a_0)\exp(-2R/a_0) + [1 - (2/3)(R/a_0)^2]\exp(-R/a_0)}{1 + [1 + (R/a_0) + (1/3)(R/a_0)^2]\exp(-R/a_0)} \qquad [10.119a]$$

şi

$$E_u(R) = E_{1s} + \frac{e^2}{(4\pi\varepsilon_0)R} \times \times \frac{(1 + R/a_0)\exp(-2R/a_0) - [1 - (2/3)(R/a_0)^2]\exp(-R/a_0)}{1 + [1 + (R/a_0) + (1/3)(R/a_0)^2]\exp(-R/a_0)} \qquad [10.119b]$$

unde a_0 este raza Bohr, iar E_{1s} este energia stării fundamentale a hidrogenului atomic.

Cele două curbe $[E_g(R) - E_{1s}]$ şi $[E_u(R) - E_{1s}]$ sunt reprezentate grafic în fig.10.6 ca funcţie de R. Curba $E_g(R) - E_{1s}$ ce provine din orbitalul simetric are un minim la $R_0 = 2{,}49$ u.a. (1,32 Å) iar $E_g(R_0) - E_{1s} = -1{,}77$ eV. Rezultă că această curbă reprezintă o atracţie efectivă între cele două nuclee, conducând la formarea unui ion molecular stabil. Deoarece oscilaţia nucleelor în jurul poziţiei stabile este mică, valoarea 1,77 eV este o aproximaţie bună pentru energia de legătură a stării fundamentale a lui H_2^+.

Prin contrast, funcţia $E_u(R) - E_{1s}$ este întotdeauna repulsivă şi nu are nici un minim, astfel încât ionul molecular H_2^+ în această stare se va disocia imediat într-un proton şi un atom de hidrogen.

Mişcarea de vibraţie şi de rotaţie a lui H_2^+

Pentru a examina mişcarea nucleelor în H_2^+ în jurul poziţiei de echilibru $R = R_0$, ne vom întoarce la ecuaţia Schrödinger a nucleelor [10.114] punând, pentru starea fundamentală, $E_f(R) = E_g(R)$. Energia $E_g(R)$, fiind o funcţie numai de coordonata radială, joacă rolul unui potenţial central. Obţinem astfel soluţii de forma

$$F_g(\mathbf{R}) = R^{-1}\mathscr{F}_{v,L}(R)Y_{L,M_L}(\theta,\phi) \qquad [10.120]$$

unde $\mathscr{F}_{v,L}(R)$ este o funcţie radială iar armonica sferică Y_{L,M_L}, care depinde de unghiurile polare (θ, ϕ) ale lui $\mathbf{R}$ este şi funcţie proprie pentru $\mathbf{L}^2$ şi L_z. Introducând [10.120] în [10.114], aflăm ecuaţia radială

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu_{AB}}\left(\frac{d^2}{dR^2} - \frac{L(L+1)}{R^2}\right) + E_g(R) - E\right]\mathscr{F}_{v,L}(R) = 0. \qquad [10.121]$$

Deoarece mişcarea nucleelor este limitată la distanţe mici în jurul lui $R = R_0$, este utilă aproximarea lui $E_g(R)$ prin dezvoltarea lui în serie în jurul lui $R = R_0$

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$E_g(R) = E_g(R_0) + (R - R_0)\left[\frac{dE_g(R)}{dR}\right]_{R=R_0} +$$

$$+\frac{1}{2}(R - R_0)^2\left[\frac{d^2E_g(R)}{dR^2}\right]_{R=R_0} + \ldots \cong E_g(R_0) + \frac{1}{2}k(R - R_0)^2 \qquad [10.122]$$

unde, în rândul al doilea, ne-am folosit de faptul că $dE_g(R)/dR$ este egal cu zero în poziția de echilibru $R = R_0$ (un minim pentru $E_g(R)$ și unde am pus $k = [d^2E_g(R)/dR^2]_{R=R_0}$. În același timp se poate aproxima energia de rotație prin evaluarea în [10.21] a termenului centrifugal la $R = R_0$,

$$E_r = \frac{\hbar^2}{2\mu_{AB}R_0^2}L(L+1). \qquad [10.123]$$

În această aproximație, moleculele se comportă ca un rotor rigid, după cum s-a mai discutat în paragraful 6.4. Energiile de rotație sunt de ordinul 10^{-3} eV, și sunt foarte mici în comparație cu distanța dintre nivelele electronice. Cu aceste aproximații ecuația cu valori proprii [10.121] pentru mișcarea vibrațională devine

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu_{AB}}\frac{d^2}{dR^2} + \frac{1}{2}k(R - R_0)^2 - E_v\right]\mathscr{F}_{v,L}(R) = 0 \qquad [10.124]$$

unde $E_v = E - E_g(R_0) - E_r$. Aceasta este ecuația unei mișcări armonice simple și rezultă că în această aproximație nucleele vibrează cu energiile

$$E_v = \hbar\omega_0\left(v + \frac{1}{2}\right), \qquad v = 0, 1, 2, \ldots \qquad [10.125]$$

unde $\omega_0 = (k/\mu_{AB})^{1/2}$. Energiile de vibrație sunt de ordinul unei zecimi de electron volt, confirmând faptul că mișcările de vibrație și de rotație se pot ignora (într-o bună aproximație), atunci când calculăm energiile nivelelor electronice. Această tratare se poate extinde și altor molecule biatomice (Bransden și Joachain, 1983).

Tranzițiile dintre nivelele de energie ale unui sistem molecular pot avea loc cu emisie sau absorbție de radiație, dând naștere *spectrelor moleculare*. Cele mai simple dintre acestea sunt spectrele de *rotație pură* ce presupun numai tranziții între stările de rotație ale moleculei caracterizate de același nivel electronic și vibrațional. Spectrul de rotație pură al unei molecule constă dintr-un set de linii apropiate între ele în regiunea infraroșului sau a microundelor. Tranziții ce presupun modificări atât ale stărilor de vibrație, cât și ale stărilor de rotație dau naștere *spectrelor de bandă de vibrație-rotație* ce pot fi observate în partea infraroșie a spectrului. Când se folosesc spectrografe cu putere de rezoluție suficient de mare, se observă că benzile prezintă o structură fină, datorită tranzițiilor de rotație. În fine, spectrele moleculare în care apar atât modificări ale stărilor electronice cât și de rotație și vibrație se numesc *spectre electronice*. Cum diferențele energetice între stările electronice sunt mult mai mari decât cele ce corespund tranzițiilor fără modificarea stării electronice, liniile asociate spectrelor electronice se află în partea din vizibil sau din ultraviolet a spectrului. Observate cu o dispersie mică, spectrele electronice par a fi constituite din benzi. Totuși, când se folosește o putere de rezolvare mai bună, se află, ca și în cazul spectrelor de vibrație-rotație, că benzile prezintă o structură fină, în sensul că ele constau din multe linii individuale, datorite tranzițiilor de rotație-vibrație.

10.7. Sisteme nucleare

Încheiem acest capitol discutând pe scurt două aplicaţii în fizica nucleară. Prima se referă la calculul energiei de legătură a deuteronului (nucleu compus dintr-un singur proton şi un singur neutron), iar a doua se referă la modelul nucleelor grele bazat pe imaginea unui gaz Fermi. Mai încolo, în Cap.11, se va prezenta teoria fotodezintegrării deuteronului, iar în Cap.13 se va trata împrăştierea neutron-proton.

În această carte ne ocupăm de fizica nucleară numai în măsura în care ne oferă exemple de aplicare a teoriei cuantice. Pentru o tratare sistematică a subiectului îndrumăm cititorul la textul lui Burcham (1979). Aici vom prezenta numai acele fapte ce sunt necesare pentru înţelegerea exemplelor viitoare.

Neutronii şi protonii (numiţi împreună nucleoni) sunt fermioni de spin 1/2, neutronii fiind neutri din punct de vedere electric iar protonii au o sarcină pozitivă e ce este egală în mărime cu sarcina electronului. Ambele particule au aproximativ aceeaşi masă. De fapt, masa neutronului este $M_n = 1{,}67492 \cdot 10^{-27}$ kg, iar cea a protonului $M_p = 1{,}67265 \cdot 10^{-27}$ kg, care este de ~1840 ori mai mare decât masa electronului. Masele tuturor nucleelor sunt foarte apropiate de multipli întregi ai masei protonului, de unde putem deduce că nucleele se compun din nucleoni ce interacţionează unul cu altul prin forţe atractive. După cum am discutat mai înainte în secţiunea 10.2, teoriile moderne arată că nucleonii înşişi sunt constituiţi din particule fundamentale numite quark-uri, dar putem ignora în primă instanţă această structură internă atunci când vrem să ne formăm o imagine asupra nucleului şi a proprietăţilor sale.

Fiecare nucleu se poate caracteriza prin sarcina sa Ze, şi prin *numărul de masă* A, care se defineşte ca întregul cel mai apropiat de raportul M/M_p unde M este masa nucleului iar M_p este masa protonului. În acest mod, un nucleu caracterizat de A şi Z are $(A–Z)$ neutroni şi Z protoni. În nucleele care există obişnuit în natură, Z ia valori între 1 (hidrogenul) şi 92 (uraniul), iar A de la 1 la 238. Există, în medie, trei nuclee stabile, numite *izotopi*, cu A diferit dar acelaşi Z. Pe măsură ce A creşte raportul numărului de protoni faţă de numărul de neutroni scade şi acest lucru se poate atribui forţelor de repulsie coulombiene care apar din cauza sarcinilor electrice ale protonilor.

Experienţa de împrăştiere între neutroni şi protoni, precum şi între protoni şi protoni ne indică faptul că forţa internucleară este de rază scurtă de acţiune, devenind neglijabilă pentru distanţe internucleare $r > a$, unde a, *raza de acţiune*, este de ordinul a $2 \cdot 10^{-15}$ m. Confirmarea faptului că forţa nucleară este de rază scurtă rezultă şi din studiul energiei de legătură. Se defineşte energia de legătură, E_B, ca energia necesară pentru a disocia complet un nucleu în Z protoni liberi şi $A–Z$ neutroni liberi. Folosindu-ne de relaţia lui Einstein dintre masă şi energie, E_B este egală cu $[ZM_p + (A - Z)M_n - M]c^2$. E.Wigner a arătat că ar fi imposibil de explicat creşterea energiei de legătură *per particulă* [5] în secvenţa deuteron ($A = 2$, $Z = 1$, $E_B/A = 1{,}11$ MeV), triton ($A = 3$, $Z = 1$, $E_B/A = 2{,}83$ MeV) şi particula alfa ($A = 4$, $Z = 2$, $E_B/A = 7$ MeV), dacă forţele nucleare ar fi de rază lungă de acţiune şi ar descreşte cu inversul distanţei internucleare la o anumită putere. În cazul nucleelor mai grele decât particula alfa, energia de legătură per particulă nu mai continuă creşterea şi devine aproape constantă, astfel încât energia totală de legătură devine proporţională cu A. Această *saturaţie* a forţei nucleare este mult diferită de comportarea la care ne-am aştepta dacă forţele nucleare ar fi uniform atractive, caz în care energia de legătură ar creşte proporţional cu numărul de perechi de nucleoni în

[5] În mod obişnuit energiile nucleare se exprimă în MeV (milioane de electron-volţi); 1 MeV = $1{,}60219 \times 10^{-13}$ J.

interacţie, şi ar fi proporţională cu A^2. Este evident că la distanţe foarte mici potenţialul internuclear se schimbă într-unul de respingere, de mare intensitate şi care împiedică nucleonii să se apropie mai mult de $\sim 0{,}5\times10^{-15}$ m. Acest lucru este suficient pentru a explica saturaţia forţelor nucleare. Totuşi, deoarece această distanţă este mai mică decât depărtarea medie a nucleonilor în deuteron, sau decât aceea probată prin experienţe de împrăştiere nucleon-nucleon la energie joasă, se poate discuta aproximativ sistemul de doi nucleoni la energii joase în termenii unui potenţial central efectiv $V(r)$, de rază scurtă de acţiune şi atractiv în toată zona.

Deuteronul

Se găseşte că deuteronul, starea legată formată de un neutron şi un proton, are numărul cuantic al momentului cinetic total J = 1. Deoarece momentul magnetic al deuteronului este aproximativ suma momentelor magnetice ale neutronului şi protonului, se poate deduce (vezi capitolul 11) că numărul cuantic al momentului cinetic orbital $L = 0$, şi deci numărul cuantic total de spin este $S = 1$. Folosind notaţia Russel-Saunders, această stare este denumită $^3S_1$. Se poate arăta, prin măsurări ale momentului electric de cuadrupol diferit de zero, că există şi un mic amestec cu o stare cu $L = 2$ ($^3D_1$) în funcţia de undă, fapt ce se explică prin existenţa unei componente necentrale a potenţialului de interacţie. Totuşi, fiindcă aceasta este de numai 5%, într-o primă aproximaţie, vom neglija acest lucru în calculul energiei de legătură.

Rezultă din această discuţie că potenţialul efectiv dintre un neutron şi un proton în stare de triplet, ^3V, poate fi considerat central, atractiv şi de rază scurtă. Se pot considera diferite forme ale potenţialului, de exemplu o groapă dreptunghiulară

$$\begin{aligned} {}^3V(r) &= -{}^3V_0, & r < a \\ &= 0, & r > a, \end{aligned} \qquad [10.126]$$

un potenţial Yukawa

$${}^3V(r) = -{}^3V_0 r^{-1} \exp(-r/a) \qquad [10.127]$$

sau un potenţial exponenţial

$${}^3V(r) = -{}^3V_0 \exp(-r/a). \qquad [10.128]$$

În fiecare dintre cazuri, cei doi parametri, adâncimea gropii $^3V_0$ şi raza a, se pot ajusta în aşa fel încât să se obţină energia de legătură observată, aceea de 2,22 MeV.

Deoarece nu există nici o stare legată de singlet sau de spin zero, este clar că pentru această stare potenţialul trebuie să fie mai slab iar parametrii corespunzători pentru adâncime şi rază de acţiune vor fi alţii (vezi capitolul 13).

În sistemul centrului de masă, ecuaţia Schrödinger pentru un sistem neutron-proton în starea de triplet este

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_r^2 + {}^3V(r) - E\right]\psi(\mathbf{r}) = 0 \qquad [10.129]$$

unde μ este masa redusă

$$\mu = \frac{M_p M_n}{M_p + M_n} \cong \frac{1}{2} M_p \qquad [10.130]$$

iar r este coordonata internucleară. De observat că nu dorim să scriem explicit partea de spin a funcţiei de undă deoarece ne ocupăm numai cu starea $S = 1$. Cum funcţia de undă a

stării fundamentale corespunde lui $L = 0$, ea nu va avea dependenţă unghiulară şi putem scrie

$$\psi(\mathbf{r}) = r^{-1}Y(r). \qquad [10.131]$$

Introducând [10.131] în [10.129], găsim că funcţia $Y(r)$ satisface ecuaţia

$$\left(\frac{d^2}{dr^2} - {}^3U(r) - \lambda^2\right)Y(r) = 0 \qquad [10.132]$$

unde

$${}^3U(r) = \frac{2\mu}{\hbar^2}\,{}^3V(r) \qquad [10.133]$$

şi

$$\lambda^2 = -\frac{2\mu}{\hbar^2}E = \frac{2\mu}{\hbar^2}E_B, \qquad [10.134]$$

E_B fiind energia de legătură. Deoarece $E < 0$ în cazul unui sistem legat, parametrul λ^2 este pozitiv. Condiţia pe frontieră cere ca $\psi(\mathbf{r})$ să fie finită peste tot şi atunci

$$Y(0) = 0 \qquad \text{şi} \qquad Y(r) \to 0, \text{ pentru } r \to \infty. \qquad [10.135]$$

Această problemă a fost discutată în secţiunea 7.4 în cazul unui potenţial dreptunghiular ca [10.126]. Soluţia ce satisface condiţia de frontieră [10.135] este

$$\begin{aligned} Y(r) &= C_1 \sin Kr, \qquad r < a \\ &= C_2 \exp(-\lambda r), \qquad r > a \end{aligned} \qquad [10.136]$$

unde

$$K^2 = {}^3U_0 - \lambda^2, \qquad {}^3U_0 = \frac{2\mu}{\hbar^2}\,{}^3V_0. \qquad [10.137]$$

Racordând în mod neted soluţia din interiorul gropii cu aceea din exterior obţinem condiţia (vezi [7.87])

$$K \operatorname{ctg} Ka = -\lambda. \qquad [10.138]$$

Pentru a obţine energia de legătură $E_B = 2{,}22$ MeV, cu o rază de acţiune de ordinul 2×10^{-15} m, adâncimea gropii trebuie să fie de ordinul 30-40 MeV. Rezultă că E_B este mică în comparaţie cu ${}^3V_0$, adică, λ este mai mică în comparaţie cu K. Astfel, ctg $Ka = (-\lambda/K)$ este mică şi negativă, astfel încât Ka este puţin mai mare decât $\pi/2$. (Valoarea $3\pi/2$ nu ar fi bună pentru că ar da naştere unui nod în funcţia de undă.) Punând $Ka \approx \pi/2$ şi neglijând λ^2 în comparaţie cu K^2 în [10.137] vedem că se poate obţine condiţia de stare legată pentru

$$K^2a^2 \cong {}^3U_0a^2 \cong \pi^2/4. \qquad [10.139]$$

O condiţie similară pentru produsul ${}^3U_0a^2$ poate fi obţinută pentru orice altă formă a potenţialului, cu condiţia ca aceasta să fie de rază scurtă de acţiune.

Extinderea funcţiei de undă este măsurată prin λ^{-1}. Această mărime este determinată de valoarea energiei de legătură $E_B = 2{,}22$ MeV, iar din [10.134] rezultă $\lambda^{-1} = 4{,}31\cdot10^{-15}$ m. Vedem că $\lambda^{-1} > a$, care este în concordanţă cu inegalitatea $K > \lambda$. Adică, cea mai mare parte a funcţiei de undă a deuteronului, se află în afara gropii de potenţial. Pentru multe scopuri, funcţia de undă poate fi aproximată prin forma sa din afara gropii care este

$$\psi(\mathbf{r}) = C_2 \exp(-\lambda r)/r. \qquad [10.140]$$

Această funcţie nu respectă condiţia corectă pe frontieră de la $r = 0$. Cu toate acestea se poate norma prin cerinţa

$$\int |\psi(\mathbf{r})|^2 \, d\mathbf{r} = 1. \qquad [10.141]$$

Integrând peste unghiuri obţinem

$$4\pi (C_2)^2 \int_0^\infty \exp(-2\lambda r)\, dr = 1 \qquad [10.142]$$

din care

$$C_2 = (\lambda / 2\pi)^{1/2}. \qquad 10.143]$$

Definind raza de acţiune a deuteronului ca valoarea medie a coordonatei r şi folosind aproximaţia [10.140] pentru $\psi(\mathbf{r})$, cu constanta de normare C_2 determinată din [10.143], avem

$$\langle r \rangle = \int |\psi(\mathbf{r})|^2 r \, d\mathbf{r} = \frac{1}{2\lambda} = 2{,}15 \times 10^{-15} \text{ m}. \qquad [10.144]$$

Modelul Fermi al nucleului

Mărimea nucleelor poate fi determinată prin experienţe de împrăştiere cu electroni. Deoarece electronii sunt particule încărcate aceste experienţe măsoară distribuţia de sarcină, adică distribuţia protonilor din nucleu. Se găseşte că raza nucleului se poate exprima astfel

$$R = r_0 A^{1/3} \qquad [10.145]$$

unde A este numărul de masă iar r_0 este o constantă. Un rezultat similar se obţine din împrăştierea nucleonilor (care depinde atât de distribuţia neutronilor, cât şi de cea a protonilor). Valoarea medie a lui r_0

$$r_0 = 1{,}1 \times 10^{-15} \text{ m}. \qquad [10.146]$$

Un model pentru nucleul greu s-ar putea obţine prin tratarea protonilor şi a neutronilor ca nişte gaze Fermi independente, fiecare mărginit în interiorul sferei de rază R de un potenţial constant (în interiorul sferei) $V = -V_0$. Într-o aproximaţie mai bună, gazele de neutroni şi protoni pot fi considerate ca mişcându-se în potenţiale uşor diferite, introducând astfel repulsia coulombiană care afectează numai protonii.

Din [10.146] densitatea de nucleoni este constantă, fiind

$$\rho = \frac{3A}{4\pi R^3} = \frac{3}{4\pi r_0^3} = 0{,}18 \times 10^{45} \text{ nucleoni m}^{-3}. \qquad [10.147]$$

Dacă vom considera cazul nucleelor cu numere egale de neutroni şi protoni, densitatea atât a gazului de neutroni, cât şi a gazului de protoni este

$$\rho_p = \rho_n = \rho/2. \qquad [10.148]$$

În starea fundamentală nucleonii vor ocupa în mod succesiv cele mai joase nivele ale gropii. Energia ultimului nivel ocupat, energia Fermi, este dată de [10.39], unde m se

înlocuieşte cu M, masa nucleonului, iar ρ se înlocuieşte cu densitatea ρ_p sau ρ_n. În acest mod se obţine

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2M}(3\pi^2\rho_p)^{2/3} = \frac{\hbar^2}{2M}\frac{(9\pi)^{2/3}}{(2r_0)^2}, \qquad [10.149]$$

iar folosind [10.42] energia cinetică medie per nucleon este

$$\overline{E} = \frac{3}{5}E_F = \frac{3}{5}\frac{\hbar^2}{2M}\frac{(9\pi)^{2/3}}{(2r_0)^2} \qquad [10.150]$$

Folosind valoarea $r_0 = 1{,}11\cdot10^{-15}$ m la evaluarea [10.150], se găseşte $\overline{E}$ egal cu 23 MeV. Rezultă, empiric, că energia de scoatere a unui nucleon dintr-un nucleu greu este practic constantă şi este în jurul a 16 MeV. Folosind această valoare împreună cu energia medie per particulă de 23 MeV, se poate estima adâncimea gropii de potenţial în care se mişcă nucleonii ca fiind (23 + 16) MeV = 39 MeV. În principiu, acest lucru se poate pune în legătură cu parametrii potenţialului internuclear pe care l-am discutat în legătură cu energia deuteronului. Această sarcină, totuşi, este foarte dificilă.

PROBLEME

10.1. Scrieţi ecuaţia Schrödinger pentru un sistem de patru particule folosind trei seturi diferite de coordonate ale centrului de masă (Jacobi).

10.2. Consideraţi un gaz Fermi în care N particule delimitate de un cub mare de latură L se mişcă în potenţialul constant $V = V_0$. Arătaţi că proprietăţile gazului sunt aceleaşi cu cele din cazul discutat în paragraful 10.3, unde punem $V_0 = 0$, cu excepţia faptului că o particulă are acum energia

$$E'_n = V_0 + E_n$$

unde E_n este dată de [10.31], iar energia totală este acum

$$E'_{tot} = E_{tot} + NV_0$$

unde E_{tot} este dat de [10.41].

10.3. (*a*) Folosind expresia ultrarelativistă $E_F = \hbar c k_F = \hbar c\,(3\pi^2\rho)^{1/3}$ pentru energia Fermi a unui gaz de electroni, şi aproximând energia cinetică totală a unei stele pitice albe prin NE_F, unde N este numărul total de electroni, arătaţi că energia totală E_T este

$$E_T = \frac{bM^{4/3}}{R} - \frac{3}{5}\frac{GM^2}{R}; \qquad b = \left(\frac{3}{2}\right)^{2/3}\hbar c\,\frac{\pi^{1/3}}{M_p^{4/3}}\left(\frac{Z}{A}\right)^{4/3}.$$

Ca steaua să fie în echilibru, trebuie ca $E_T \le 0$. Folosind această condiţie, arătaţi că limita Chandrasekhar (adică, masa critică M_c deasupra căreia steaua devine instabilă) este dată de

BCU IAŞI CENTRUL UNIVERSITAR LIBRARY

$$M_c = \left(\frac{5b}{3G}\right)^{3/2} = \frac{5^{3/2}\pi^{1/2}}{2{,}3^{1/2}}\left(\frac{hc}{G}\right)^{3/2}\left(\frac{Z}{AM_p}\right)^2.$$

(*b*) Obţineţi expresia corespunzătoare a limitei Chandrasekhar pentru o stea neutronică.

10.4. Obţineţi expresia [10.85] substituind funcţia de probă [10.83] în expresia [10.84]. (*Indicaţie*: Pentru a evalua mărimea $\left\langle \phi \left| r_{12}^{-1} \right| \phi \right\rangle$, urmăriţi metoda folosită la evaluarea corecţiei de energie în ordinul întâi [10.74].

10.5. Folosind regulile de adunare a momentelor cinetice găsiţi valorile posibile ale momentului cinetic orbital j al unui atom în următoarele stări: ^1S, ^3S, ^1P, ^3P, ^2D, ^4D.

10.6. Faceţi o listă cu termenii spectrali posibili $^{2S+1}L_J$ ce rezultă din următoarea configuraţie de doi electroni

(nsn's), (nsn'p), (nsn'd), (np,n'p)

10.7. Arătaţi că, dacă în ionul molecular de hidrogen H_2^+ se înlocuieşte electronul printr-un mezon μ, distanţa de echilibru a celor două nuclee în starea fundamentală este $R_0 = 6{,}5 \cdot 10^{-13}$ m.

(*Notă*: Masa mezonului μ⁻ este de 207 ori mai mare decât masa unui electron, iar sarcina mezonului μ este aceeaşi cu aceea a unui electron).

Acest sistem este interesant, deoarece dacă protonii sunt înlocuiţi printr-un deuteron şi un triton, suprapunerea funcţiilor de undă nucleare ar fi suficiente pentru ca o reacţie de fuziune

$$D + T \rightarrow {}^4He + n$$

să aibă loc cu o rată convenabilă.

10.8. Momentul de inerţie $\mu_{AB}R_0^2$ al moleculei $H^{79}Br$ este $3{,}30 \cdot 10^{-47}$ kg·m². Folosind [10.123] calculaţi primele cinci nivele de rotaţie al acestei molecule în eV. Găsiţi distanţa internucleară R_0 în ångstrom.

10.9. Numărul de undă al mişcării fundamentale de vibraţie a $H^{79}Br$ este 2650 cm⁻¹. Calculaţi

(a) energia stării fundamentale şi a primei stări excitate în eV,

(b) constanta de forţă k în SI.

10.10. Aplicaţi metoda variaţională Rayleigh-Ritz pentru a obţine energia de legătură a deuteronului luând ca potenţial internuclear groapa exponenţială

$$V(r) = -\,{}^3V_0 \exp(-r/a)$$

şi alegând funcţia de probă

$$\psi(r) = (\lambda/2\pi)^{1/2} r^{-1} \exp(-\lambda r)$$

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

unde λ este tratat ca un parametru variaţional. Dacă a este considerat de ordinul a $2 \cdot 10^{-15}$ m, găsiţi groapa de potenţial ${}^3V_0$ în MeV, astfel încât energia de legătură (în această aproximaţie) să fie 2,22 MeV.

10.11. În text am considerat un model pentru care interacţia nucleon-nucleon era de tip central. Consideraţi cazul mai general în care potenţialul nucleon-nucleon depinde de momentul cinetic orbital şi de spin, precum şi de distanţa internucleară. Arătaţi că stările posibile ale valorilor cele mai joase ale momentului cinetic sunt :

$$\begin{array}{llll} J = 0 & {}^1S_0 & {}^1P_0 & \\ J = 1 & {}^1P_1 & {}^3P_1 & {}^3S_1 + {}^3D_1 \\ J = 2 & {}^1D_2 & {}^3D_2 & {}^3P_2 + {}^3F_2 \end{array}$$

BCU IASI \ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

11 INTERACŢIA SISTEMELOR CUANTICE CU RADIAŢIA

Una dintre cele mai remarcabile realizări ale teoriei cuantice o constituie explicarea spectrelor experimentale de absorbţie şi de emisie ale atomilor şi moleculelor. Am văzut deja că frecvenţele liniilor spectrale sunt determinate de nivelele energetice ale atomilor pe care mecanica cuantică le poate calcula cu precizie. Totuşi, nu orice pereche de nivele energetice corespunde unei linii observate experimental; de asemenea, există diferenţe marcante între o linie şi alta. Pentru a explica aceste fenomene este necesară studierea interacţiei electromagnetice cu sistemele de particule încărcate. În acest capitol se va examina interacţia atomilor cu radiaţia electromagnetică, concentrându-ne asupra atomului de hidrogen şi ionilor unielectronici. Întâi se vor discuta tranziţiile între nivele discrete şi apoi fotoionizarea. În fine, ca un exemplu de interacţie a radiaţiei cu un sistem nuclear se va analiza fotodezintegrarea deuteronului.

Sistemele atomice sau nucleare pot interacţiona cu radiaţia electromagnetică în trei feluri. Întâi, aceste sisteme pot suferi tranziţii spontane dintr-o stare excitată într-o stare de energie mai joasă prin emisia fotonilor. Acest proces este numit *emisie spontană* şi are loc în absenţa oricărui câmp extern. El poate fi considerat ca analogul cuantic al efectului prezis de electromagnetismul clasic şi anume că orice particulă de sarcină q emite radiaţii, puterea emisă fiind determinată de formula lui Larmor [1]

$$P = \frac{q^2|\mathbf{a}|^2}{6\pi c^3 \varepsilon_0} \qquad [11.1]$$

unde $\mathbf{a}$ este acceleraţia particulei iar c este viteza luminii în vid. În al doilea rând, sistemul poate *emite* radiaţie sub influenţa unei radiaţii aplicate din exterior. Acest proces se numeşte *emisie stimulată* şi îşi găseşte o aplicaţie practică importantă în *laseri*, care produc fascicule intense de radiaţie coerentă. În cele din urmă, sistemul poate *absorbi* fotonii radiaţiei efectuând tranziţii dintr-o stare de energie mai joasă într-o stare de energie mai ridicată.

Pentru o tratare exactă, ar trebui să începem cu dezvoltarea teoriei cuantice a câmpului electromagnetic, teorie în care câmpul este exprimat prin cuantele sale - fotonii. Totuşi, chiar şi în câmpuri slabe densitatea de fotoni este foarte mare (v. Problema 11.1). Dacă aşa stau lucrurile, numărul fotonilor poate fi tratat ca o variabilă continuă, iar câmpul se comportă clasic, fiind descris de către ecuaţiile lui Maxwell. Atunci interacţia câmpului cu atomul se poate aborda printr-o teorie semiclasică în care câmpul de radiaţie este descris clasic însă sistemul atomic este cuantificat. Deoarece, de regulă, este emis sau

[1] Manuale bune de electromagnetism: Duffin (1968) şi Jackson (1975).

absorbit numai un foton odată, influenţa atomului asupra radiaţiei aplicate, ce conţine mulţi fotoni se poate neglija. Sigur că nici una dintre aceste presupuneri nu este valabilă în cazul emisiei spontane ce se petrece în absenţa unui câmp aplicat, iar pentru a cărei tratare riguroasă este nevoie de dezvoltarea electrodinamicii cuantice. Din fericire, în acest caz se poate găsi rata de tranziţie folosind un argument statistic datorat lui Einstein.

11.1. Câmpul electromagnetic şi interacţia sa cu atomii unielectronici

Câmpul electromagnetic clasic în vid este descris de vectorii electric şi magnetic $\mathcal{E}$ şi $\mathcal{B}$ ce satisfac ecuaţiile lui Maxwell. Cele mai simple soluţii ale ecuaţiilor lui Maxwell sunt undele plane monocromatice cu variaţie armonică în timp, pentru care vectorii de câmp la poziţia r şi timpul t sunt (vezi Duffin, 1968):

$$\mathcal{E}(\mathbf{r},t) = \mathcal{E}_0(\omega)\,\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}\sin(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t+\delta_\omega) \qquad [11.2a]$$

$$\mathcal{B}(\mathbf{r},t) = \mathcal{E}_0(\omega)\omega^{-1}(\mathbf{k}\times\hat{\boldsymbol{\varepsilon}})\sin(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t+\delta_\omega). \qquad [11.2b]$$

În aceste expresii ω este pulsaţia radiaţiei (frecvenţa $\nu = \omega/2\pi$), $\mathbf{k}$ este vectorul de propagare, iar δ_ω este o fază reală constantă. Lungimea de undă λ şi numărul de undă k sunt legate prin $\lambda = 2\pi/k$. În plus, ω şi k sunt legate prin $\omega = kc$. Câmpul electric are amplitudinea $\mathcal{E}_0(\omega)$ şi se află orientat în direcţia vectorului unitar $\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}$, numit *vectorul polarizării*. Deoarece câmpul electromagnetic este transversal, $\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}$ este perpendicular pe $\hat{\mathbf{k}}$, iar ca rezultat, $\mathcal{E}$, $\mathcal{B}$ şi $\mathbf{k}$ sunt reciproc perpendiculari. O undă plană electromagnetică, aşa ca [11.2], în care câmpul electric este de-a lungul unei direcţii fixe $\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}$, se spune că este *polarizată liniar*. Se poate descrie o stare generală de polarizare a unei unde plane ce se propagă pe direcţia lui $\mathbf{k}$ prin combinarea a două unde plane liniar polarizate independente cu vectorii de polarizare $\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}_\lambda$ ($\lambda = 1,2$) perpendiculari pe $\mathbf{k}$, unde fazele celor două unde componente sunt în general diferite. Orice câmp de radiaţie se poate exprima ca o suprapunere de câmpuri monocromatice cu diferite polarizări, încât este necesar doar să studiem interacţia cu sistemele cuantice a câmpului definit de [11.2].

Este interesant să legăm densitatea de energie a câmpului de densitatea fotonilor, ţinând cont că fiecare foton de frecvenţă ν are o cuantă de energie de mărime $h\nu = \hbar\omega$. Densitatea de energie a câmpului este dată de

$$\frac{1}{2}\left(\varepsilon_0|\mathcal{E}|^2 + |\mathcal{B}|^2/\mu_0\right) = \varepsilon_0\mathcal{E}_0^2(\omega)\sin^2(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t+\delta_\omega) \qquad [11.3]$$

unde ε_0 şi μ_0 sunt permitivitatea şi permeabilitatea spaţiului vid, iar $\varepsilon_0\mu_0 = c^{-2}$. Media lui $\sin^2(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t+\delta_\omega)$ pe o perioadă $T = 2\pi/\omega$ este dată de

$$\frac{1}{T}\int_0^T \sin^2(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t+\delta_\omega)\,dt = \frac{1}{2}. \qquad [11.4]$$

Folosind acest rezultat densitatea medie a energiei $\rho(\omega)$ este

$$\rho(\omega) = \frac{1}{2}\varepsilon_0\mathcal{E}_0^2(\omega). \qquad [11.5]$$

Dacă numărul fotonilor de pulsaţie ω din cadrul unui volum V este $N(\omega)$, densitatea de energie este $\hbar\omega N(\omega)/V$, iar egalând-o pe aceasta cu [11.5] se găseşte amplitudinea câmpului electric

$$\mathscr{E}_0(\omega) = \sqrt{2}\,\rho(\omega)/\varepsilon_0 = [2\hbar\omega N(\omega)/\varepsilon_0 V]^{1/2} \qquad [11.6]$$

Rata medie a fluxului de energie prin secţiunea de arie unitate, normală pe direcţia de propagare a radiaţiei, defineşte intensitatea $I(\omega)$. Deoarece viteza undelor electromagnetice în vid este c, avem

$$I(\omega) = \rho(\omega)c = \hbar\omega N(\omega)c/V. \qquad [11.7]$$

Nici o radiaţie nu este perfect monocromatică, deşi ar putea fi foarte apropiată de această situaţie, însă $\mathscr{E}$ şi $\mathscr{B}$ se pot exprima întotdeauna ca o suprapunere de unde plane monocromatice. Dacă fiecare termen din suprapunere are aceeaşi direcţie de propagare şi este polarizat în aceeaşi direcţie, $\hat{\varepsilon}$, cea mai generală expresie a lui $\mathscr{E}$ este

$$\mathscr{E}(\mathbf{r},t) = \hat{\varepsilon}\int_0^\infty \mathrm{E}_0(\omega)\sin(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \omega t + \delta_\omega)\,\mathrm{d}\omega, \qquad [11.8]$$

iar $\mathscr{B}$ poate fi exprimat în mod asemănător. Când radiaţia este aproape monocromatică, amplitudinea $\mathscr{E}_0(\omega)$ este concentrată într-o zonă îngustă în jurul unei valori oarecare ω_0 a lui ω. Radiaţia unui gaz fierbinte sau a unui filament de lampă este dată de mulţi atomi ce emit fotoni în mod independent. Rezultă că, atunci când integrăm peste ω, fazele δ_ω sunt distribuite complet întâmplător, radiaţia numindu-se *incoerentă*. Aceasta este o caracteristică a tuturor surselor de lumină cu excepţia laserilor. Din cauza distribuţiei aleatoare a fazelor, atunci când calculăm densitatea medie de energie din pătratele lui $\mathscr{E}$ şi $\mathscr{B}$, contribuţiile la energie a fiecărei frecvenţe se pot aduna, termenii încrucişaţi mediindu-se la zero [2]. Densitatea medie de energie ρ şi intensitatea I a unei radiaţii compuse dintr-un anumit domeniu de frecvenţe se pot exprima astfel

$$\rho = \int_0^\infty \rho(\omega)\,\mathrm{d}\omega, \qquad I = \int_0^\infty I(\omega)\,\mathrm{d}\omega, \qquad [11.9]$$

unde $\rho(\omega)$ şi $I(\omega)$ sunt *densitatea de energie* şi *intensitatea pe unitatea de pulsaţie*, date de [11.5], respectiv de [11.7]. Din aceste motive vom începe prin studierea interacţiei dintre undele plane monocromatice şi numai apoi vom suma contribuţiile diferitelor frecvenţe la rata de tranziţie.

Să considerăm acum interacţia câmpului [11.2] cu un atom unielectronic. Nucleul de sarcină Ze este considerat infinit de mare în comparaţie cu electronul şi nu va fi astfel afectat de câmpul aplicat. În electromagnetismul clasic un electron cu viteza $\mathbf{v}$, care se mişcă în câmpuri electrice şi magnetice, este supus acţiunii forţei Lorentz

$$\mathbf{F} = -e(\mathscr{E} + \mathbf{v}\times\mathscr{B}). \qquad [11.10]$$

În cazul electronului dintr-un atom uşor, raportul v/c este mic. Acest lucru se poate vedea din modelul Bohr al atomului unielectronic. În acest model, în cazul unei orbite cu numărul cuantic principal n, viteza electronului este $v = Ze^2/(4\pi\varepsilon_0\hbar n)$ (vezi [1.56]). Valoarea cea mai mare a lui v este pentru $n = 1$, caz în care $v = Z\alpha c \cong Ze/137$ unde α este constanta structurii fine. Din [11.2] vedem că într-un câmp de radiaţie de frecvenţă dată, $|\mathscr{B}|/|\mathscr{E}| = 1/c$. Rezultă că atunci când v/c este mic, termenul magnetic din forţa Lorentz este întotdeauna mic în comparaţie cu termenul electric, când cele două câmpuri sunt componentele aceluiaşi câmp de radiaţie. Cu excepţia unor cazuri speciale, când efectul câmpului electric s-ar anula, cu o bună aproximaţie putem neglija termenul magnetic în [11.10], iar acest lucru va fi făcut în cele ce urmează.

[2] Deşi intuitiv este foarte clar, o demonstraţie riguroasă este prea lungă pentru a fi expusă aici. Aceste lucruri sunt discutate de Marion şi Heals (1980).

Aproximaţia dipolară

O nouă simplificare poate apărea din faptul că putem considera câmpul de radiaţie ca uniform în spaţiul ocupat de atom. De exemplu, lungimea de undă a tranziţiei ($n = 2 \rightarrow n = 1$) într-un atom unielectronic este $\lambda = (1{,}2/Z^2)10^{-7}$ m. Această valoare se poate compara cu dimensiunea distribuţiei de sarcină din atom, exprimată tipic prin valoarea medie $\langle r \rangle$ a coordonatei radiale r, care depinde în principal de n (v.Problema 7.16). În particular, pentru $l = 0$, $\langle r \rangle = 0{,}8n^2/Z \times 10^{-10}$ m. Rezultă că lungimea de undă a radiaţiei este mult mai mare decât dimensiunea atomului, iar câmpul se poate considera uniform peste întregul atom şi egal cu valoarea sa în nucleu, pe care îl luăm ca origine a coordonatelor. Făcând în [11.2a] şi [11.10] aceste aproximaţii, găsim că

$$\mathcal{E}(\mathbf{r},t) = \mathscr{E}_0(\omega)\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}\sin(-\omega t + \delta_\omega) = -\mathscr{E}_0(\omega)\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}\sin(\omega t - \delta_\omega) \qquad [11.11a]$$

şi

$$\mathbf{F}(t) = e\mathscr{E}_0(\omega)\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}\sin(\omega t - \delta_\omega). \qquad [11.11b]$$

Forţa electrică dată de [11.11b] este conservativă [3] şi poate fi obţinută dintr-un potenţial scalar W, prin

$$\mathbf{F} = -\nabla W \qquad [11.12]$$

şi

$$W = e\mathcal{E}\cdot\mathbf{r}. \qquad [11.13a]$$

Interacţia W se poate scrie şi sub forma

$$W = -\mathcal{E}\cdot\mathbf{D} \qquad [11.13b]$$

unde $\mathbf{D} = -e\mathbf{r}$ este *operatorul dipol electric* al atomului unielectronic. Aproximaţia în care interacţia dintre radiaţia electromagnetică şi sistem este dată de [11.13b], unde $\mathbf{D}$ este momentul electric de dipol al sistemului iar vectorul câmp electric este considerat independent de poziţie, se numeşte *aproximaţia dipolară.*

Ecuaţia Schrödinger în aproximaţia dipolară

Pentru a descrie atomul unielectronic într-un câmp de radiaţie trebuie să adăugăm potenţialul dependent de timp $W(\mathbf{r}, t)$ la potenţialul coulombian dintre electron şi nucleu. Ecuaţia Schrödinger temporală corespunzătoare este

$$i\hbar\frac{\partial\Psi(\mathbf{r},t)}{\partial t} = [H_0 + W(\mathbf{r},t)]\Psi(\mathbf{r},t) \qquad [11.14]$$

unde H_0 este hamiltonianul atomului în absenţa perturbaţiei câmpului de radiaţie. În aproximaţia masei nucleare infinite

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{Ze^2}{(4\pi\varepsilon_0)r}. \qquad [11.15]$$

Vom folosi acum teoria perturbaţiei dependente de timp pentru a obţine soluţii aproximative ale ecuaţiei Schrödinger [11.14], urmând metoda dezvoltată în Cap.9.

[3] De observat că forţele magnetice nu sunt conservative, iar hamiltonianul unei particule încărcate într-un câmp magnetic nu se poate obţine prin metoda prezentată aici (vezi Cap.12).

BCUAIA CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

11.2. Teoria perturbaţiilor în cazul perturbaţiilor armonice şi ratele de tranziţie

Referindu-ne la relaţia [9.2] şi renunţând la indicele superior (0) pentru a simplifica notaţia, exprimăm valorile proprii prin E_k iar funcţiile proprii corespunzătoare hamiltonianului hidrogenoid [11.15] prin ψ_k

$$H_0\psi_k = E_k\psi_k . \qquad [11.16]$$

Deoarece setul de funcţii proprii ψ_k este un set complet, soluţia generală Ψ a ecuaţiei Schrödinger [11.14] se poate exprima astfel (vezi [9.6])

$$\Psi(\mathbf{r},t) = \sum_k c_k(t)\psi_k(\mathbf{r})\exp(-\mathrm{i}E_k t/\hbar) \qquad [11.17]$$

unde suma este atât peste spectrul discret, cât şi peste spectrul continuu al hidrogenului.

Funcţia $\Psi(\mathbf{r}, t)$ se poate norma la unitate, în care caz

$$\sum_k |c_k(t)|^2 = 1 \qquad [11.18]$$

iar $|c_k(t)|^2$ poate fi interpretat ca probabilitatea ca sistemul să se afle în starea k la timpul t. Am văzut deja că aceşti coeficienţi $c_k(t)$ satisfac ecuaţiile complete [9.10]. Punând $\lambda = 1$ şi identificând perturbaţia H' cu W, dat de [11.13], avem

$$\dot{c}_b(t) = (\mathrm{i}\hbar)^{-1}H'_{bk}(t)\exp(\mathrm{i}\omega_{bk}t)c_k(t) \qquad [11.19]$$

unde

$$H'_{bk}(t) = \langle\psi_b|H'(t)|\psi_k\rangle = \int \psi_b^*(\mathbf{r})W(\mathbf{r},t)\psi_k(\mathbf{r})\,\mathrm{d}\mathbf{r} \qquad [11.20]$$

şi

$$\omega_{bk} = (E_b - E_k)/\hbar . \qquad [11.21]$$

Să presupunem că, iniţial, sistemul este într-o stare staţionară legată bine definită, de energie E_a, descrisă de funcţia de undă ψ_a, iar câmpul radiativ este aplicat începând cu momentul $t = 0$. Aceste condiţii iniţial sunt exprimate prin

$$c_k(t \le 0) = \delta_{ka} . \qquad [11.22]$$

Atunci, în primul ordin în perturbaţia $H' \equiv W$, avem (vezi [9.17b])

$$c_b^{(1)}(t) = (\mathrm{i}\hbar)^{-1}\int_0^t H'_{ba}(t')\exp(\mathrm{i}\omega_{ba}t')\,\mathrm{d}t' , \quad b \neq a . \qquad [11.23]$$

Din [11.20], [11,13] şi [11.11a], urmează că

$$c_b^{(1)}(t) = (\mathrm{i}\hbar)^{-1}\mathcal{E}_0(\omega)\langle\psi_b|\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}\cdot\mathbf{D}|\psi_a\rangle\int_0^t \sin(\omega t' - \delta_\omega)\exp(\mathrm{i}\omega_{ba}t')\,\mathrm{d}t' \qquad [11.24]$$

unde

$$\langle\psi_b|\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}\cdot\mathbf{D}|\psi_a\rangle = -e\int \psi_b^*(\mathbf{r})(\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}\cdot\mathbf{r})\psi_a(\mathbf{r})\,\mathrm{d}\mathbf{r} . \qquad [11.25]$$

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Integrala peste t' din [11.24] se poate scrie ca

$$\int_0^t \sin(\omega t' - \delta_\omega)\exp(i\omega_{ba}t')\,dt' =$$

$$= \frac{1}{2i}\left[\exp(-i\delta_\omega)\int_0^t \exp[i(\omega_{ba}+\omega)t']\,dt' - \exp(i\delta_\omega)\int_0^t \exp[i(\omega_{ba}-\omega)t']\,dt'\right] = \quad [11.26]$$

$$= \frac{1}{2}\exp(-i\delta_\omega)\left[\frac{1-\exp[i(\omega_{ba}+\omega)t]}{\omega_{ba}+\omega}\right] - \frac{1}{2}\exp(i\delta_\omega)\left[\frac{1-\exp[i(\omega_{ba}-\omega)t]}{\omega_{ba}-\omega}\right].$$

În cazul tranziţiilor în infraroşu $|\omega_{ba}|$ este de ordinul 10^{12} s^{-1} până la 10^{14} s^{-1} şi $|\omega_{ba}|$ este chiar şi mai mare în regiunile din vizibil şi ultraviolet ale spectrului. Cum durata trenului de undă al radiaţiei incidente este, în general, astfel încât produsul $|\omega_{ba}|\cdot t$ este mult mai mare ca unitatea, rezultă că primul termen în paranteza pătrată din membrul drept al relaţiei [11.26] este neglijabil cu excepţia cazului când $\omega_{ba} = -\omega$, iar al doilea termen este neglijabil în afara cazului când $\omega_{ba} \cong +\omega$. Cum numai una singură din aceste condiţii poate fi îndeplinită pentru o pereche dată de stări a şi b (cu $E_a \neq E_b$), putem să ne ocupăm separat de cei doi termeni. Prima condiţie $\omega_{ba} \cong -\omega$ implică faptul că $E_b \cong E_a - \hbar\omega$, astfel încât fotonul de energie $\hbar\omega \cong E_a - E_b$ este *emis* de către atom sub influenţa câmpului. Atunci, prima condiţie corespunde *emisiei stimulate*. Pe de altă parte, condiţia a doua, $\omega_{ba} = \omega$, implică $E_b \cong E_a + \hbar\omega$, astfel încât se *absoarbe* un foton de energie $\hbar\omega = E_b - E_a$ de către atomul aflat sub influenţa câmpului.

Vom considera separat fiecare caz, începând cu absorbţia şi limitându-ne deocamdată la cazul în care atât a, cât şi b repreyintă stări atomice legate. Efectul fotoelectric, ce corespunde unei stări iniţiale legate şi unei stări finale în spectrul continuu, va fi studiat în secţiunea 11.7.

Absorbţia

Începem cu termenul al doilea din [11.26], ce descrie absorbţia. Folosind [11.24] şi [11.26], probabilitatea de a găsi un atom, ce iniţial era într-o stare a, într-o stare b ($E_b > E_a$) atunci când este expus un timp t la radiaţia de pulsaţie ω, este

$$\left|c_b^{(1)}(t)\right|^2 = \frac{1}{2}(\mathcal{E}_0(\omega)/\hbar)^2\left|\langle\psi_b|\hat{\varepsilon}\cdot\mathbf{D}|\psi_a\rangle\right|^2 F(t,\omega_{ba}-\omega) \qquad [11.27]$$

unde (vezi [9.25])

$$F(t,\overline{\omega}) = \frac{1-\cos\overline{\omega}t}{\overline{\omega}^2}, \qquad \overline{\omega} = \omega_{ba} - \omega. \qquad [11.28]$$

Introducând notaţia

$$\mathbf{D}_{ba} = \langle\psi_b|\mathbf{D}|\psi_a\rangle = -e\int \psi_b^*(\mathbf{r})\,\mathbf{r}\,\psi_a(\mathbf{r})\,d\mathbf{r} \qquad [11.29]$$

şi observând din [11.5] şi [11.7] că $\mathcal{E}_0^2(\omega)/2 = I(\omega)/c\varepsilon_0$, putem scrie expresia [11.27] sub forma

$$\left|c_b^{(1)}(t)\right|^2 = \frac{I(\omega)}{\hbar^2 c\varepsilon_0}\cos^2\theta\left|\mathbf{D}_{ba}\right|^2 F(t,\omega_{ba}-\omega) \qquad [11.30]$$

unde A este unghiul dintre direcţia polarizării $\hat{\varepsilon}$ şi vectorul dipol electric $\mathbf{D} = -e\mathbf{r}$. Se observă că în funcţie de componentele carteziene ale lui $\mathbf{r}$

$$\left|\mathbf{D}_{ba}\right|^2 = e^2\{\left|\langle\psi_b|x|\psi_a\rangle\right|^2 + \left|\langle\psi_b|y|\psi_a\rangle\right|^2 + \left|\langle\psi_b|z|\psi_a\rangle\right|^2\}. \qquad [11.31]$$

Acum ar trebui să luăm în consideraţie faptul că radiaţia incidentă nu este niciodată absolut monocromatică, ci distribuită peste un anumit domeniu de frecvenţe. Deoarece radiaţia este necoerentă, pentru diferite frecvenţe trebuie să adunăm probabilităţile şi nu amplitudinile, aşa cum s-ar întâmpla în cazul radiaţiei coerente. Astfel, probabilitatea în ordinul întâi $P_{ab}^{(1)}(t)$ de excitare a unui atom din starea a în starea b, atunci când este supus unei radiaţii cu intensitatea spectrală $I(\omega)$ pe unitatea de pulsaţie, este

$$P_{ba}^{(1)}(t) = \int_0^\infty \left|c_b^{(1)}(t)\right|^2 d\omega = \frac{1}{\hbar^2 c\varepsilon_0}\cos^2\theta\left|\mathbf{D}_{ba}\right|^2 \int_0^\infty I(\omega)\, F(t,\omega_{ba}-\omega)\, d\omega. \qquad [11.32]$$

Am văzut deja că, pentru t mare în comparaţie cu $(2\pi/\omega_{ba})$, $F(t,\overline{\omega})$ este foarte intens într-o zonă îngustă în jurul lui $\overline{\omega} = 0$, adică $\omega = \omega_{ba}$. În general intensitatea spectrală $I(\omega)$ variază lent în zona în care $F(t,\overline{\omega})$ este mare, astfel încât $I(\omega)$ se poate înlocui prin $I(\omega_{ba})$ în integrandul din [11.32] şi apoi se poate scoate de sub integrală. Avem atunci

$$P_{ba}^{(1)}(t) = \frac{I(\omega_{ba})}{\hbar^2 c\varepsilon_0}\cos^2\theta\left|\mathbf{D}_{ba}\right|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} F(t,\omega_{ba}-\omega)\, d\omega \qquad [11.33]$$

unde limitele de integrare au fost extinse la $\pm\infty$, lucru permis deoarece integrandul este foarte mic cu excepţia zonei $\omega = \omega_{ba}$. Folosind rezultatul [9.26] obţinem

$$P_{ba}^{(1)}(t) = \frac{\pi I(\omega_{ba})}{\hbar^2 c\varepsilon_0}\cos^2\theta\left|\mathbf{D}_{ba}\right|^2 t \qquad [11.34]$$

şi vedem că probabilitatea de absorbţie, în ordinul întâi, creşte liniar cu timpul t. Sigur că acest lucru este valabil numai pentru durate t suficient de mici astfel încât $P^{(1)}{}_{ba}(t) \ll 1$, adică acea condiţie necesară ca teoria perturbaţiilor în ordinul întâi să dea rezultate corecte. Când probabilitatea P_{ba} a tranziţiei $a \to b$ nu este mică, trebuie să ţinem cont de depopularea stării iniţiale şi, în locul teoriei perturbaţiilor, trebuie să rezolvăm ecuaţiile cuplate [9.10]. În cazul luminii ce provine din surse necoerente durata fiecărui puls de radiaţie cu frecvenţă şi faza constantă este suficient de mică încât formula [11.34] să dea rezultate corecte; în plus, această durată este suficient de mare în comparaţie cu perioada $(2\pi/\omega_{ba})$, ceea ce face ca aproximaţia noastră să fie valabilă.

Deoarece probabilitatea absorbţiei de ordinul întâi este dată de aproximaţia dipolară [11.34] putem defini o *rată de tranziţie* $W_{ba} = dP^{(1)}{}_{ba}(t)/dt$ corespunzătoare absorbţiei în aproximaţia dipolară, încât

$$W_{ba} = \frac{\pi I(\omega_{ba})}{\hbar^2 c\varepsilon_0}\left|\hat{\varepsilon}\cdot\mathbf{D}_{ba}\right|^2 = \frac{\pi I(\omega_{ba})}{\hbar^2 c\varepsilon_0}\cos^2\theta\left|\mathbf{D}_{ba}\right|^2 \qquad [11.35]$$

Dacă radiaţia este nepolarizată şi izotropă, orientarea vectorului de polarizare $\hat{\varepsilon}$ este aleatorie, caz în care $\cos^2\theta$ se poate înlocui prin valoarea sa medie 1/3 (vezi Problema 11.2), dând

$$W_{ba} = \frac{\pi I(\omega_{ba})}{3\hbar^2 c\varepsilon_0}\left|\mathbf{D}_{ba}\right|^2. \qquad [11.36]$$

Pentru tranziţia $a \to b$ rata de absorbţie per atom a energiei din fascicul este $(\hbar\omega_{ba})W_{ba}$. Este convenabil să definim *secţiunea eficace de absorbţie* σ_{ba} ca rata per atom de absorbţie a energiei împărţită prin $I(\omega_{ba})$

$$\sigma_{ba} = \frac{(\hbar\omega_{ba})W_{ba}}{I(\omega_{ba})}. \qquad [11.37]$$

Deoarece fluxul incident de fotoni cu pulsaţia ω_{ba} se obţine prin împărţirea intensităţii $I(\omega_{ba})$ prin $\hbar\omega_{ba}$, vedem că secţiunea eficace σ_{ba} se poate defini şi ca probabilitatea de tranziţie pe unitatea de timp şi per atom, W_{ba}, împărţită prin fluxul fotonilor incidenţi. Din [11.37] este clar că σ_{ba} are dimensiunile unei arii.

Emisia stimulată

Pentru a calcula în cazul emisiei rata de tranziţie, să ne întoarcem la [11.26] şi să repetăm calculele, de această dată, cu primul termen din membrul drept ce corespunde tranziţiei în care atomul pierde energie astfel încât $E_b < E_a$ iar $\omega \cong -\omega_{ba} \cong (E_a - E_b)/\hbar$. Este convenabil să renotăm stările a şi b, astfel încât b să fie iarăşi starea cu energia mai mare. În acest caz b devine starea iniţială, iar a starea finală. Rata de tranziţie a emisiei stimulate, $\overline{W}_{ab}$ este dată de

$$\overline{W}_{ab} = \frac{\pi I(\omega_{ba})}{\hbar^2 c\varepsilon_0}\left|\hat{\varepsilon}\cdot\mathbf{D}_{ab}\right|^2 = \frac{\pi I(\omega_{ba})}{\hbar^2 c\varepsilon_0}\cos^2\theta\left|\mathbf{D}_{ab}\right|^2 \qquad [11.38]$$

unde θ este unghiul dintre vectorii $\hat{\varepsilon}$ şi D, iar

$$\mathbf{D}_{ab} = \langle\psi_a|\mathbf{D}|\psi_b\rangle = -e\int \psi_a^*(\mathbf{r})\,\mathbf{r}\,\psi_b(\mathbf{r})\,d\mathbf{r}. \qquad [11.39]$$

Uitându-ne la relaţie este clar că

$$\mathbf{D}_{ab} = \mathbf{D}_{ba}^*, \qquad \left|\mathbf{D}_{ab}\right|^2 = \left|\mathbf{D}_{ba}\right|^2 \qquad [11.40]$$

iar prin compararea expresiei [11.38] cu [11.36] vedem că

$$\overline{W}_{ab} = W_{ba}. \qquad [11.41]$$

Astfel, în acelaşi câmp de radiaţie, numărul de tranziţii pe secundă cu excitarea unui atom din starea a în starea b este acelaşi cu numărul de dezexcitări ale atomului din starea b în starea a. Să precizăm că am presupus nedegenerate stările a şi b. Lăsăm cazul stărilor degenerate ca problemă (Problema 11.3). Rezultatul [11.41] este în acord cu *principiul balanţei detaliate* din termodinamică, ce afirmă că într-o incintă cu atomi şi radiaţie în echilibru, rata tranziţiei de la a la b este aceeaşi cu cea de la b la a, unde a şi b sunt orice pereche de stări.

Secţiunea eficace a emisiei stimulate $\overline{\sigma}_{ab}$ se poate defini prin analogie cu secţiunea eficace a absorbţiei [11.37], împărţind rata cu care este radiată energia de atom $(\hbar\omega_{ba}\overline{W}_{ab})$ prin intensitatea $I(\omega_{ba})$. Din [11.41] rezultă că

$$\overline{\sigma}_{ab} = \sigma_{ba}. \qquad [11.42]$$

11.3. Emisia spontană

După cum am arătat deja, dezvoltarea unei teorii cuantice a emisiei spontane necesită o descriere a câmpului electromagnetic cu ajutorul cuantelor sale, adică fotonii. Deoarece acest lucru depăşeşte obiectivul acestei cărţi, vom folosi o metodă statistică

indirectă, dezvoltată de Einstein în 1916, înainte de naşterea mecanicii cuantice, care leagă rata de tranziţie a emisiei spontane, de ratele absorbţiei şi emisiei stimulate.

Coeficienţii Einstein *A* şi *B*

Să considerăm o incintă care conţine atomi (de un singur fel), precum şi radiaţie în echilibru termic la temperatura absolută T. Să notăm prin a şi b două stări atomice de energii E_a şi E_b, cu $E_a < E_b$. Stările a şi b se presupun nedegenerate. Numărul de atomi pe unitatea de timp, $\dot{N}_{ab}$, ce suferă tranziţia de la a la b prin absorbţia radiaţiei cu pulsaţia $\omega = \omega_{ba} = (E_b - E_a)/\hbar$, este proporţional cu numărul total, N_a, de atomi din starea a ca şi de densitatea de energie pe unitatea de frecvenţă a radiaţiei $\rho(\omega_{ba})$. Avem astfel

$$\dot{N}_{ba} = B_{ba} N_a \rho(\omega_{ba}) \qquad [11.43]$$

unde B_{ba} se numeşte *coeficientul Einstein de absorbţie.* Exprimând în funcţie de rata de tranziţie per atom de absorbţie, W_{ba}, putem scrie

$$\dot{N}_{ba} = W_{ba} N_a \qquad [11.44]$$

şi folosind [11.7] vedem că

$$B_{ba} = W_{ba} / \rho(\omega_{ba}) = c W_{ba} / I(\omega_{ba}) . \qquad [11.45]$$

În aproximaţia dipolară B_{ba} devine, prin folosirea lui [11.36],

$$B_{ba} = \frac{\pi}{3\hbar^2 \varepsilon_0} \left| \mathbf{D}_{ba} \right|^2 . \qquad [11.46]$$

Pe de altă parte, numărul de atomi ce efectuează tranziţii $b \to a$ pe unitatea de timp, $\dot{N}_{ab}$ este suma dintre numărul tranziţiilor spontane pe unitatea de timp, care este independent de ρ, şi numărul tranziţiilor stimulate pe unitatea de timp, care este proporţional cu ρ. Astfel,

$$\dot{N}_{ab} = A_{ab} N_b + B_{ab} N_a \rho(\omega_{ba}) \qquad [11.47]$$

unde A_{ab} este *coeficientul Einstein al emisiei spontane*, iar B_{ab} este *coeficientul Einstein al emisiei stimulate.*

Deoarece la echilibru $\dot{N}_{ba} = \dot{N}_{ab}$, din [11.43] şi [11.47] găsim că

$$\frac{N_a}{N_b} = \frac{A_{ab} + B_{ab} \rho(\omega_{ba})}{B_{ba} \rho(\omega_{ba})} \qquad [11.48]$$

Este bine cunoscut din termodinamică [4] faptul că la echilibru termic, raportul N_a/N_b este dat de

$$\frac{N_a}{N_b} = \exp[-(E_a - E_b)/kT] = \exp(\hbar\omega_{ba} / kT) \qquad [11.49]$$

unde k este constanta lui Boltzmann. Combinând pe [11.48] cu [11.49] găsim că

$$\rho(\omega_{ba}) = \frac{A_{ab}}{B_{ba} \exp(\hbar\omega_{ba} / kT) - B_{ab}} . \qquad [11.50]$$

[4] Vezi, de exemplu, Kittel şi Kroemer (1980).

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

O expresie alternativă pentru densitatea de energie pe unitatea de frecvenţă la temperatura T este dată de legea lui Planck, discutată în Cap.1. Acolo s-a obţinut densitatea de energie pe unitatea de lungime de undă $\rho(\lambda, T)$. Scriind, pentru simplificare, $\rho(\lambda) \equiv \rho(\lambda, T)$, avem relaţia

$$\rho(\omega) = \rho(\lambda)\left|\frac{d\lambda}{d\omega}\right| \qquad [11.51a]$$

şi deoarece $\lambda = 2\pi c/\omega$

$$\rho(\omega) = \rho(\lambda)\frac{2\pi c}{\omega^2} \qquad [11.51b]$$

Folosind [1.13], $\rho(\omega_{ba})$ se poate exprima sub forma

$$\rho(\omega_{ba}) = \frac{\hbar\omega_{ba}^3}{\pi^2 c^3}\frac{1}{\exp(\hbar\omega_{ba}/kT) - 1}. \qquad [11.52]$$

Comparând [11.50] cu [11.52], vedem că

$$B_{ab} = B_{ba} \qquad [11.53a]$$

şi

$$A_{ab} = \frac{\hbar\omega_{ba}^3}{\pi^2 c^3} B_{ab}. \qquad [11.53b]$$

Am văzut deja că prima relaţie este corectă în aproximaţia dipolară şi ordinul întâi al perturbaţiilor. Ea exprimă principiul balanţei detaliate. Acest rezultat se poate generaliza uşor pentru cazul în care nivelele de energie E_a şi (sau) E_b sunt degenerate. Notând cu g_a şi g_b degenerarea acestor nivele, se găseşte (vezi Problema 11.3) că [11.53a] devine

$$g_a B_{ba} = g_b B_{ab} \qquad [11.54]$$

în timp ce relaţia [11.53.*b*] rămâne neschimbată. Folosindu-ne de [11.53] şi [11.46] găsim că în aproximaţia dipolară rata de tranziţie a emisiei spontane $W_{ab}^s \equiv A_{ab}$ este dată de

$$W_{ab}^s = \frac{\omega_{ba}^3}{3\pi c^3 \hbar\varepsilon_0}\left|\mathbf{D}_{ba}\right|^2. \qquad [11.55]$$

Să observăm că, dacă n-am fi mediat peste direcţiile polarizării (vezi [11.36]), W_{ab}^s ar fi fost proporţional cu $|\hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{D}_{ba}|^2$.

Este clar din [11.49] că, în condiţii de echilibru, o inversie de populaţie cu $N_b > N_a$ nu se poate obţine niciodată din cauza factorului Boltzmann $\exp(\hbar\omega_{ba}/kT)$. Pe de altă parte, pentru a obţine efecte *laser* sau *maser* care presupun eliberarea unei radiaţii coerente puternice prin emisie stimulată de pe stări excitate puternic populate, trebuie să realizăm într-un fel această inversie de populaţie. Modul în care se poate face acest lucru va fi prezentat în Cap.15.

Emisia spontană şi formula lui Larmor

Este interesant să comparăm rezultatul [11.55] cu ceea ce ar putea fi obţinut pe cale clasică. În electrodinamica clasică, energia emisă pe unitatea de timp de o sarcină în mişcare accelerată este dată de formula lui Larmor [11.1]. Punând sarcina q egală cu

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

sarcina electronului, $-e$ şi presupunând că pulsaţia radiaţiei $\omega = \omega_{ba}$ provine de la un electron ce oscilează armonic cu pulsaţia ω_{ba} astfel încât

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_0 \cos(\omega_{ba} t) \qquad [11.56]$$

găsim din [11.1] că puterea medie radiată este dată de

$$\overline{P} = \frac{e^2 \omega_{ba}^4 |\mathbf{r}_0|^2}{12\pi c^3 \varepsilon_0} \qquad [11.57]$$

unde am înlocuit $\cos^2(\omega_{ba} t)$ cu media sa pe o perioadă, care este egală cu 1/2. Cum în fiecare tranziţie se emite un singur foton de energie $\hbar\omega_{ba}$, rata de tranziţie este

$$W_{ab}^s = \frac{\overline{P}}{\hbar\omega_{ba}} = \frac{e^2 \omega_{ba}^3}{12\pi c^3 \hbar \varepsilon_0} |\mathbf{r}_0|^2 \qquad [11.58]$$

Comparând [11.58] cu rezultatul cuantic [11.55], vedem că cele două rezultate concordă cu condiţia ca $e^2|\mathbf{r}_0|^2$ să fie egalat cu $|2\mathbf{D}_{ba}|^2$ sau, cu alte cuvinte, dacă $|\mathbf{r}_0|^2$ se înlocuieşte prin $|2\mathbf{r}_{ba}|^2$. În mecanica matriceală, mărimile observabile sunt elementele de matrice ale operatorilor şi ne-am aştepta ca variabila clasică $\mathbf{r}_0$ să fie înlocuită prin elementul corespunzător de matrice al operatorului de poziţie $\mathbf{r}$. Totuşi, în timp ce în teoria cuantică avem o metodă precisă prin care să-l calculăm pe $\mathbf{r}_{ba}$, nu există nici o cale în fizica clasică prin care să prezicem valoarea lui $\mathbf{r}_0$, deşi ar putea fi găsite argumente, ce ţin cont de dimensiunile atomilor, pentru a găsi ordinul său de mărime. Alt punct interesant îl constituie factorul 2 care apare atunci când identificăm $|\mathbf{r}|$ cu $|2\mathbf{r}_{ba}|$. Originea acestui factor rezultă din faptul că pentru a descrie oscilaţiile clasice ale electronului s-a folosit $\cos(\omega_{ba} t)$. Totuşi, în teoria cuantică a emisiei spontane, la fel ca în cazul emisiei stimulate apare efectiv numai componenta $\exp(i\omega_{ba} t)$. Deşi analogia dintre [11.58] şi [11.55] este foarte apropiată, trebuie să subliniem că rezultatul corect cuantic nu poate fi în nici un fel demonstrat prin metode clasice, deşi din principiul de corespondenţă al mecanicii cuantice rezultă că ne putem apropia de rezultatele clasice, atunci când sunt întrunite condiţiile clasice, de exemplu în limita numerelor cuantice mari.

Elementul de matrice dipolar în etalonarea vitezei sau acceleraţiei

Elementele de matrice $\mathbf{D}_{ba}$ al operatorului dipol electric s-au obţinut în funcţie de $\mathbf{r}_{ba}$, frecvent numite elementele de matrice ale *lungimii*, unde

$$\mathbf{r}_{ba} = \langle \psi_b | \mathbf{r} | \psi_a \rangle. \qquad [11.59]$$

Dar ele se pot exprima şi prin elementele de matrice ale impulsului $\mathbf{p}$ sau ale gradientului energiei potenţiale V, caz în care se zice că elementele de matrice sunt exprimate în reprezentarea *vitezei*, respectiv a *acceleraţiei*. Pentru a vedea acest lucru, să remarcăm mai întâi că folosindu-ne de [11.59] şi [11.16] putem scrie

$$\mathbf{r}_{ba} = \frac{1}{E_b - E_a} \langle \psi_b | H_0 \mathbf{r} - \mathbf{r} H_0 | \psi_a \rangle. \qquad [11.60]$$

Considerând $H_0 = -(\hbar/2m)\nabla^2 + V(\mathbf{r})$ şi folosind faptul că $V(\mathbf{r})$ comută cu $\mathbf{r}$, avem

$$\mathbf{r}_{ba} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{E_b - E_a} \langle \psi_b | \nabla^2 \mathbf{r} - \mathbf{r} \nabla^2 | \psi_a \rangle. \qquad [11.61]$$

Observând că

$$\nabla^2\{\mathbf{r}\psi_a(\mathbf{r})\} = 2\nabla\psi_a(\mathbf{r}) + \mathbf{r}\nabla^2\psi_a(\mathbf{r}) \tag{11.62}$$

şi că $\mathbf{p} = -\mathrm{i}\hbar\nabla$, obţinem identitatea

$$\mathbf{r}_{ba} = -\frac{\mathrm{i}\hbar}{m}\frac{1}{E_b - E_a}\langle\psi_b|\mathbf{p}|\psi_a\rangle = -\frac{\mathrm{i}}{m\omega_{ba}}\mathbf{p}_{ba}\,. \tag{11.63}$$

Similar, $\mathbf{p}_{ba}$ se poate scrie sub forma

$$\begin{aligned}\mathbf{p}_{ba} &= -\frac{\mathrm{i}\hbar}{E_b - E_a}\langle\psi_b|H_0\nabla - \nabla H_0|\psi_a\rangle = \\ &= -\frac{\mathrm{i}\hbar}{E_b - E_a}\langle\psi_b|V\nabla - \nabla V|\psi_a\rangle = \\ &= \frac{\mathrm{i}\hbar}{E_b - E_a}\langle\psi_b|\nabla V|\psi_a\rangle = \frac{\mathrm{i}}{\omega_{ba}}(\nabla V)_{ba}\,.\end{aligned} \tag{11.64}$$

Folosind aceste rezultate, expresiile lui $\mathbf{D}_{ba}$ în reprezentarea lungimii, vitezei sau acceleraţiei sunt, respectiv

$$\mathbf{D}^{\mathrm{L}}_{ba} = -e\mathbf{r}_{ba}\,, \tag{11.65a}$$

$$\mathbf{D}^{\mathrm{V}}_{ba} = \frac{\mathrm{i}e}{m\omega_{ba}}\mathbf{p}_{ba} \tag{11.65b}$$

şi

$$\mathbf{D}^{\mathrm{A}}_{ba} = -\frac{e}{m\omega^2_{ba}}(\nabla V)_{ba}. \tag{11.65c}$$

Cu condiţia ca funcţiile de undă ψ_a şi ψ_b să fie proprii exacte ale lui H_0, de exemplu în cazul atomilor de hidrogen, cele trei expresii ale lui $\mathbf{D}_{ba}$ sunt egale. Totuşi, în cazul altor sisteme unde sunt folosite funcţii de undă aproximative, cele trei forme ale lui $\mathbf{D}_{ba}$ pot avea valori numerice diferite.

11.4. Regulile de selecţie pentru tranziţiile dipolare electrice

Am găsit în ultimul paragraf că în aproximaţia dipolară electrică, ratele de tranziţie pentru absorbţie, emisia stimulată şi emisia spontană între stările a şi b depind de mărimea $|\hat{\varepsilon}\cdot\mathbf{D}_{ba}|^2$ unde $\hat{\varepsilon}$ este vectorul de polarizare, $\mathbf{D}_{ba}$ este elementul de matrice al momentului de dipol, şi ne reamintim că $|\mathbf{D}_{ab}|^2 = |\mathbf{D}_{ba}|^2$.

În Cap.7 au fost discutate funcţiile de undă ale stărilor discrete ale atomilor unielectronici. Dacă stările a şi b sunt definite prin numerele cuantice n, l, m şi, respectiv, n', l', m' atunci

$$\psi_a(\mathbf{r}) = R_{nl}(r)\,Y_{lm}(\theta,\phi)\,, \qquad \psi_b(\mathbf{r}) = R_{n'l'}(r)\,Y_{l'm'}(\theta,\phi) \tag{11.66}$$

unde $R_{nl}(r)$ este o funcţie radială hidrogenoidă, iar $Y_{lm}(\theta, \phi)$ este o armonică sferică. Componentele carteziene ale momentului electric de dipol $\mathbf{D}_{ba}$ sunt date de

$$(D_x)_{ba} = -e\int\psi^*_b(\mathbf{r})\,x\,\psi_a(\mathbf{r})\,\mathrm{d}\mathbf{r} \tag{11.67}$$

cu expresii similare pentru $(D_y)_{ba}$, $(D_z)_{ba}$ în funcţie de elementele de matrice ale lui y şi z. Folosindu-ne de coordonatele sferice pentru a efectua integralele, elementele de matrice ale dipolului se pot exprima ca produse dintre o integrală radială $J(n'l', nl)$ şi o integrală unghiulară $I_j(l'm', lm)$ cu $j = x, y, z$. Adică

$$(D_j)_{ba} = -eJ(n'l', nl)\, I_j(l'm', lm) \qquad [11.68]$$

unde

$$J(n'l', nl) = \int_0^\infty R_{n'l'}(r)\, r^3 R_{nl}(r)\, dr \qquad [11.69]$$

şi

$$I_x(l'm', lm) = \int_0^\pi \sin\theta\, d\theta \int_0^{2\pi} d\phi\, Y^*_{l'm'}(\theta,\phi) \sin\theta \cos\phi\, Y_{lm}(\theta,\phi) \qquad [11.70a]$$

$$I_y(l'm', lm) = \int_0^\pi \sin\theta\, d\theta \int_0^{2\pi} d\phi\, Y^*_{l'm'}(\theta,\phi) \sin\theta \sin\phi\, Y_{lm}(\theta,\phi) \qquad [11.70b]$$

$$I_z(l'm', lm) = \int_0^\pi \sin\theta\, d\theta \int_0^{2\pi} d\phi\, Y^*_{l'm'}(\theta,\phi) \cos\theta\, Y_{lm}(\theta,\phi). \qquad [11.70c]$$

Integralele radiale [11.69] sunt întotdeauna diferite de zero, dar integralele unghiulare I_j sunt diferite de zero numai pentru anumite valori ale lui (lm) şi $(l'm')$, dând naştere la *regulile de selecţie*, pe care le vom analiza în continuare.

Paritatea

Să considerăm întâi cum se comportă elementul de matrice dipolar la *operaţia de reflexie sau paritate* în care $\mathbf{r}$ este schimbat în $-\mathbf{r}$, sau cu alte cuvinte x, y şi z sunt înlocuite prin $-x$, $-y$ şi $-z$. În coordonate sferice această operaţie se face prin transformările lui r, θ, ϕ în $\mathbf{r}$, $\pi-\theta$ $\pi+\phi$. În Cap.6 am văzut deja (vezi [6.114]) că armonicele sferice $Y_{l,m}$ au la reflexie paritatea $(-1)_l$,

$$Y_{lm}(\pi-\theta, \pi+\phi) = (-1)^l Y_{lm}(\theta,\phi). \qquad [11.71]$$

Folosind acest rezultat găsim că

$$I_j(l'm', lm) = -(-1)^{l+l'} I_j(l'm', lm) \qquad [11.72]$$

de unde rezultă că integralele I_x, I_y şi I_z se anulează toate dacă $(l+l')$ nu este impar. Cu alte cuvinte, *operatorul dipol electric leagă numai stări de paritate diferită.*

Numerele cuantice magnetice

Folosind pentru armonicele sferice expresia [6.102], vedem că integrala lui I_x în raport cu ϕ este proporţională cu expresia

$$K(m', m) = \int_0^{2\pi} \exp[i(m-m')\phi] \cos\phi\, d\phi \qquad [11.73]$$

care se anulează în afara cazului $m - m' = \pm 1$. În acelaşi mod vedem că I_y se anulează în afara cazului $m - m' = \pm 1$, iar I_z se anulează în afara cazului $m' = m$. Pentru o tranziţie dată între a şi b, numai una din aceste condiţii poate fi satisfăcută, încât ori $(D_z)_{ba}$ este zero, ori $(D_x)_{ba}$ şi $(D_y)_{ba}$ sunt zero.

Momentul cinetic orbital

Iarăşi, folosind expresia [6.102] pentru armonicele sferice, din [11.70] vedem că atât I_x, cât şi I_y conţin integralele

$$L^{\pm}(l', l, m) = \int_0^{\infty} \sin\theta \, d\theta \, P_{l'}^{m\pm 1}(\cos\theta) \sin\theta \, P_l^m(\cos\theta) \qquad [11.74]$$

unde, în lumina expresiei [6.102] putem lucra numai cu numere cuantice magnetice pozitive sau zero. Folosind relaţia de recurenţă [6.97b] împreună cu relaţia de ortogonalitate [6.98] vedem că fie $l' = l + 1$, fie $l' = l - 1$.

Expresia care a mai rămas, I_z, conţine integrala

$$M(l', l, m) = \int_0^{\pi} \sin\theta \, d\theta \, P_{l'}^{m}(\cos\theta) \cos\theta \, P_l^m(\cos\theta) \qquad [11.75]$$

care, prin referire la relaţia de recurenţă [6.97a], se vede că se anulează în afara cazurilor $l' = l \pm 1$.

Reguli de selecţie

Am văzut că tranziţiile dipolare electrice pot avea loc numai dacă

$$\Delta l = \pm 1 \qquad [11.76]$$

şi, fie

$$\Delta m = 0 \qquad \text{sau} \qquad \Delta m = \pm 1 \qquad [11.77]$$

cazuri în care se zice că tranziţiile sunt *permise*. Trebuie să reţinem faptul că relaţia [11.76] ne asigură că stările *a* şi *b* diferă ca paritate.

Operatorul dipolar nu are nici un efect asupra spinului electronic, încât componenta spinului pe direcţia de cuantificare (pe care de obicei o alegem ca axă z) rămâne nemodificată într-o tranziţie dipolar electrică.

Când regulile de selecţie [11.76] şi [11.77] nu sunt îndeplinite, se zice că tranziţia este *interzisă*. Totuşi, în spectrele reale se pot vedea linii foarte slabe ce corespund anumitor tranziţii interzise. Acestea pot fi provocate de interacţii magnetice sau de variaţia câmpului electric (pe care îl presupusesem uniform) pe dimensiunea atomului. Aceste interacţii adiţionale pot fi clasificate în dipolar magnetice, cuadrupolare electrice şi aşa mai departe. Mai mult, ar putea avea loc tranziţii cu mai mult de un foton, care nu sunt luate în consideraţie în prezenta expunere, ce foloseşte numai ordinul întâi al perturbaţiilor. Fiecare interacţie de ordin mai înalt ne dă propriul ei set de reguli de selecţie, dar ratele de tranziţie corespunzătoare sunt foarte mici în comparaţie cu cele ce apar din termenii dipolari electrici pe care tocmai i-am studiat.

Spectrul atomului de hidrogen

În aproximaţia nerelativistă, stările legate ale atomilor unielectronici sunt degenerate în raport cu l şi m, iar energia fiecărui nivel depinde numai de numărul cuantic principal n. Deoarece nu există nici o regulă de selecţie limitativă în raport cu n, spectrul constă din toate frecvenţele $\nu_{nn'}$ încât

$$h\nu = E_{n'} - E_n, \qquad n' > n \qquad [11.78]$$

unde energiile E_n şi $E_{n'}$ sunt date de [7.114].

BCU CLUJ / UNIVERSITY LIBRARY

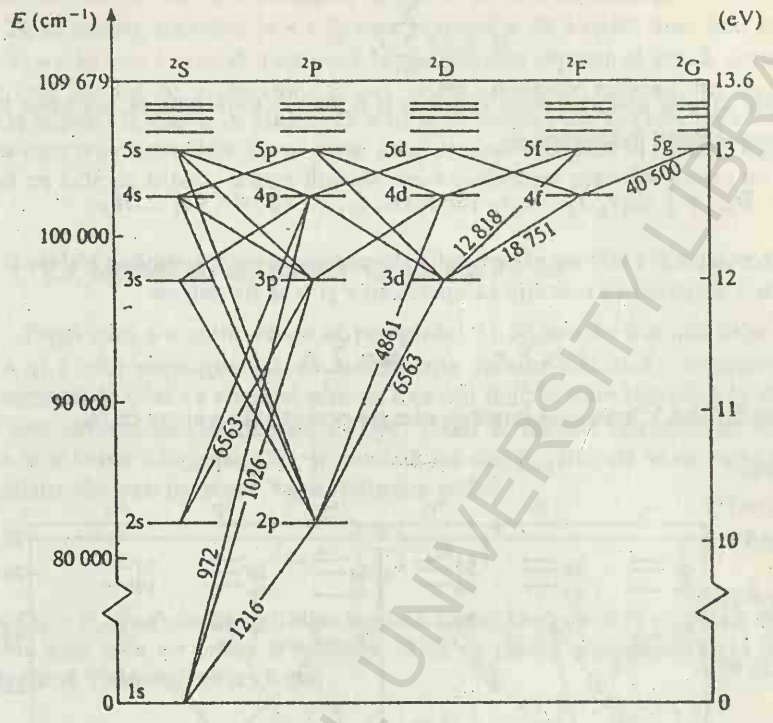


Fig.11.1 Tranziţiile permise între cele mai joase nivele ale atomului de hidrogen. Pe ordonată este reprezentată energia faţă de starea fundamentală 1*s* în cm^{-1} (8065 cm^{-1} = 1 eV) în partea stângă, iar în partea dreaptă aceeaşi mărime în eV. Numerele scrise de-a lungul liniilor indică lungimea de undă în ångström (1 Å = 10^{-8} cm). Pentru o mai mare claritate sunt prezentate lungimile de undă numai pentru anumite linii. Despicarea dată de structura fină este prea mare pentru a putea fi desenată pe diagramă la această scală.

Totuşi, regulile de selecţie limitează celelalte numere cuantice ale nivelelor în cauză. De exemplu, o tranziţie de la $n = 1$ la $n = 2$ se face plecând de la starea fundamentală 1s la o stare finală $2p_m$ ($m = 0, \pm 1$). În fig.11.1 sunt ilustrate tranziţiile permise între nivelele mai coborâte. În condiţiile unei rezoluţii înalte liniile spectrale se pot despica într-un număr de componente ce formează un multiplet. Această *structură fină* se datoreşte efectelor relativiste (v. secţiunea 8.2). O tratare amănunţită a acestor efecte se poate găsi în textul lui Bransden & Joachain (1983).

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Atomi cu N electroni

Operatorul electric dipolar al unui atom ce conţine N electroni, fiecare în poziţia $\mathbf{r}_i$ ($i = 1,2,...,N$) este

$$\mathbf{D} = -e\sum_{i=1}^{N}\mathbf{r}_i \qquad [11.79]$$

iar tranziţiile dipolar electrice între stările a şi b sunt determinate de mărimea $|\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}\cdot\mathbf{D}_{ba}|^2$, unde $\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}$ este vectorul polarizării şi

$$\mathbf{D}_{ba} = \int \psi_b^*(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2,\ldots,\mathbf{r}_N)\,\mathbf{D}\,\psi_a(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2,\ldots,\mathbf{r}_N)\,d\mathbf{r}_1\,d\mathbf{r}_2\ldots d\mathbf{r}_N . \qquad [11.80]$$

Formele alternative [11.65] ale elementelor de matrice dipolare rămân valabile şi în cazul atomului cu N electroni cu condiţia ca operatorii $\mathbf{r}$ şi $\mathbf{p}$ să fie daţi de

$$\mathbf{r} = \sum_{i=1}^{N}\mathbf{r}_i , \qquad \mathbf{p} = \sum_{i=1}^{N}\mathbf{p}_i \qquad [11.81]$$

iar acum potenţialul V înseamnă întreaga energie potenţială ce apare în H_0.

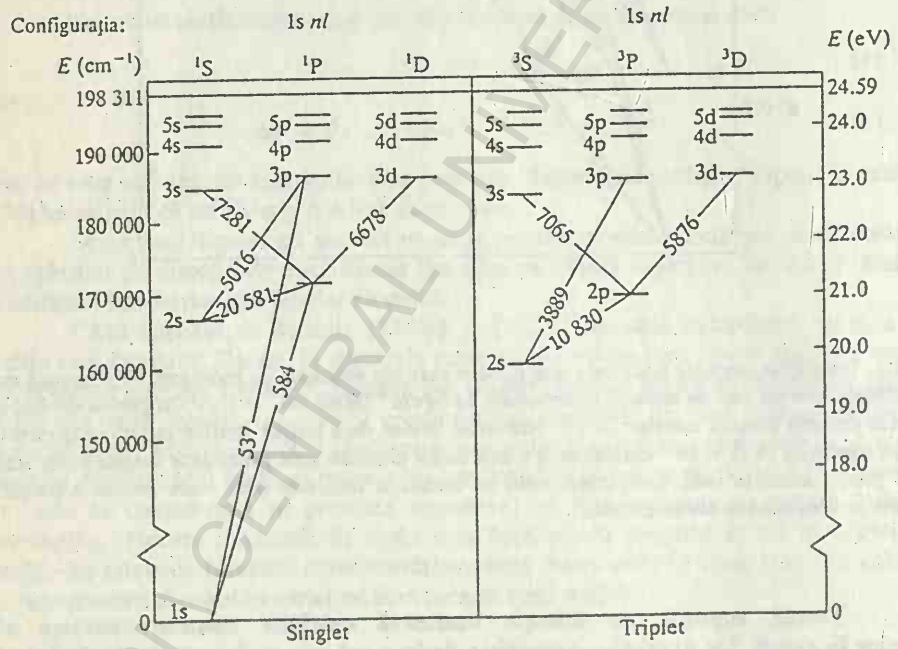


Fig.11.2 Tranziţiile permise între cele mai joase nivele ale heliului. Lungimile de undă în ångström (1 Å = 10^{-8} cm) sunt scrise de-a lungul liniilor ce reprezintă tranziţiile. Energiile în cm^{-1} (8065 cm^{-1} = 1 eV) şi eV sunt relative la starea fundamentală, iar linia orizontală reprezintă potenţialul de ionizare

Acele tranziţii în care se schimbă numerele cuantice numai ale unui singur electron sunt de departe cele mai importante, iar dacă orbitalii unielectronici iniţial şi final sunt specificaţi de numerele cuantice (n, l, m) şi (n', l', m'), regulile de selecţie sunt

BUCUREŞTI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$\Delta l = \pm 1$ şi $\Delta m = 0, \pm 1$, ca înainte. Deoarece nivelele de energie ale atomilor cu mai mulţi electroni nu sunt degenerate în raport cu l, nu se vor vedea toate tranziţiile formate între toate perechile de nivele. De exemplu, în spectrul datorat tranziţiilor electronului de valenţă, 2s, al litiului, tranziţia 2s $\leftrightarrow$ 2p este *permisă* şi dă naştere unei linii intense, dar tranziţia 2s $\leftrightarrow$ 3p este *interzisă*. Deoarece în aproximaţia dipolar electrică, spinul electronului nu este afectat de o tranziţie, se pot vedea sistemele separate de linii spectrale intense ale heliului în stările de singlet (S = 0) şi de triplet (S = 1) (vezi fig.11.2). În acest caz se pot observa câteva linii *foarte* slabe (care nu sunt desenate în figură), legând stările de singlet cu cele de triplet; aceste linii de *intercombinaţie* apar din efecte de ordin mai înalt.

11.5. Intensităţi ale liniilor, lărgimi şi forme

După cum s-a putut vedea în paragraful 11.3, rata de tranziţie între o pereche de stări a şi b este porporţională, în aproximaţia dipolar electrică, cu mărimea $|\mathbf{D}_{ba}|^2$. Astfel, intensităţile relative ale unei serii de tranziţii dintr-o stare iniţială a la diferite stări finale k sunt determinate de mărimile $|\mathbf{D}_k|^2$. Când se discută intensităţile, de obicei se introduce o mărime adimensională şi corelată cu ele, f_{ka}, numită *tăria oscilatorului*. În cazul oscilatorului unielectronic, ea se defineşte astfel

$$f_{ka} = \frac{2m\omega_{ka}}{3\hbar e^2}\left|\mathbf{D}_{ka}\right|^2 \qquad [11.82]$$

cu $\omega_{ka} = (E_b - E_a)/\hbar$. Aceasta definiţie implică faptul că $f_{ka} > 0$ la absorbţie şi $f_{ka} < 0$ la emisie. Nu este greu de arătat (Problema 11.5) că tăriile oscilatorului [11.82] satisfac regula de sumă Thomas-Reiche-Kuhn

$$\sum_k f_{ka} = 1 \qquad [11.83]$$

unde suma se face după toate nivelele, inclusiv continuul.

Când s-au stabilit ratele de tranziţie pentru absorbţie sau pentru emisie stimulată am văzut că probabilitatea unei tranziţii între o stare atomică a şi o stare atomică b depinde de factorul $F(t, \omega_{ba} - \omega)$ care era puternic concentrat în jurul frecvenţei unghiulare $\omega = \omega_{ba}$. Deşi aproximaţia pe care am făcut-o la obţinerea ratei de tranziţie, şi anume că F este diferit de zero numai pentru $\omega = \omega_{ba}$, este foarte bună, există totuşi o probabilitate nenulă ca să se emită sau absorbi şi fotoni cu frecvenţa $\omega \neq \omega_{ba}$, deşi distribuţia lui ω în jurul lui ω_{ba} este foarte îngustă. Acelaşi lucru este valabil la emisia spontană. Dacă un atom într-o stare excitată b emite un foton, făcând o tranziţie către o stare a de energie mai joasă, frecvenţa a fotonului nu va mai fi în mod necesar exact ω_{ba} ci se va găsi într-un interval îngust centrat pe ω_{ba}. Vom obţine acum distribuţia după frecvenţă folosindu-ne de un argument indirect.

Legea dezexcitării

În general un sistem dependent de timp poate fi descris printr-un set de ecuaţii cuplate [9.10] care leagă amplitudinile $c_k(t)$, iar $|c_k(t)|^2$ este probabilitatea de a găsi sistemul în starea particulară k la momentul t. Să considerăm un sistem de două ecuaţii ce leagă amplitudinile $c_a(t)$ şi $c_b(t)$, unde sistemul este sigur în starea a la $t = 0$, astfel încât $c_a(0) = 1$ şi $c_b(0) = 0$. Pe măsură ce trece timpul, $c_a(t)$ va descreşte din cauza cuplajului

cu starea b, şi în mod corespunzător $c_b(t)$ trebuie să crească întrucât probabilitatea totală de a găsi sistemul în oricare din stările a şi b trebuie să fie unu: $|c_a(t)|^2 + |c_b(t)|^2 = 1$.

Pe măsura creşterii lui $c_b(t)$ cuplajul invers dintre starea b şi starea a devine important, iar în cele din urmă tranziţia ultimă devine dominantă: $c_b(t)$ descreşte, iar $c_a(t)$ creşte. Astfel, după cum am văzut în Cap.9, o comportare tipică a sistemului cu două stări este o oscilaţie între probabilităţile $|c_a(t)|^2$ şi $|c_b(t)|^2$. Când un atom efectuează o tranziţie spontană dintr-o stare b într-o stare a el *nu* poate fi descris printr-un sistem cu două nivele, deoarece starea finală este compusă din atomul în starea a împreună cu un foton ce poate avea orice frecvenţă unghiulară ω, deşi şansa de a găsi o valoare a lui ω într-o zonă mică în jurul lui ω_{ba} este foarte mică. Din acest motiv, starea iniţială b este cuplată cu un *continuu* de stări finale. Aceste stări finale sunt necoerente şi nu pot acţiona în cooperare pentru a construi tranziţiile inverse, iar din această cauză probabilitatea de a găsi un atom în starea b descreşte uniform în timp. În aceste circumstanţe şi numai în aceste circumstanţe putem dezvolta argumentul ce urmează, care ne arată că rata dezexcitării este exponenţială. Să presupunem că rata emisiei spontane din starea b în starea a este W^s_{ab}, independentă de timp. Atunci probabilitatea $P_b(t+\mathrm{d}t)$ de a găsi un atom în starea b la timpul $t + \mathrm{d}t$ este egală cu probabilitatea $P_b(t)$ de a găsi atomul în starea b la timpul t înmulţită cu probabilitatea ca nici o tranziţie din b să nu fi avut loc în timpul $\mathrm{d}t$. Probabilitatea ca nici o tranziţie să fi avut loc este $(1 - W^s_{ab}\,\mathrm{d}t)$, încât

$$P_b(t + \mathrm{d}t) = P_b(t)(1 - W^s_{ab}\,\mathrm{d}t) \qquad [11.84a]$$

sau

$$\frac{\mathrm{d}P_b(t)}{\mathrm{d}t} = -W^s_{ab}P_b(t). \qquad [11.84b]$$

Deoarece $P_b(0) = 1$, această ecuaţie are soluţia

$$P_b(t) = \exp(-W^s_{ab}t) = \exp(-t/\tau) \qquad [11.85]$$

unde

$$\tau = \frac{1}{W^s_{ab}} \qquad [11.86]$$

se numeşte *timpul de viaţă* (sau *timpul de înjumătăţire*) al nivelului b. Considerând $c_b(t)$ o mărime reală, putem scrie

$$c_b(t) = \exp(-t/2\tau) \qquad [11.87]$$

încât la $t \geq 0$ componenta funcţiei de undă totale ce descrie starea iniţială b se poate exprima astfel

$$\Psi_b(\mathbf{r}, t) = c_b(t)\psi_b(\mathbf{r})\exp(-\mathrm{i}E_b t/\hbar) = \psi_b(\mathbf{r})\exp[-\mathrm{i}(E_b - \mathrm{i}\hbar/2\tau)t/\hbar] \qquad [11.88]$$

unde ψ_b este o funcţie de undă atomică independentă de timp cea satisface relaţia [11.16]. Pentru motive ce se vor vedea ulterior, deoarece nu suntem interesaţi în $\Psi_b(\mathbf{r}, t)$ la $t < 0$, vom pune $\Psi_b = 0$ la $t = 0$.

În absenţa oricărui cuplaj cu câmpul de radiaţie o stare atomică excitată b ar fi stabilă, iar funcţia de undă ar fi $\Phi_b(\mathbf{r}, t) = \psi_b(\mathbf{r})\exp(-\mathrm{i}E_b t/\hbar)$. Aceasta este o stare staţionară, care este o stare proprie a operatorului energie, deoarece

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Phi_b(\mathbf{r}, t) = E_b\Phi_b(\mathbf{r}, t) \qquad [11.89]$$

iar sistemul posedă o energie reală bine definită E_b. Prin contrast, când luăm în considerație cuplajul cu câmpul de radiație, variația în timp a funcției de undă inițială este dată de [11.88] și

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\Psi_b(\mathbf{r},t) = \left(E_b - i\frac{\hbar}{2\tau}\right)\Psi_b(\mathbf{r},t) \qquad [11.90]$$

arătând că $\Psi_b(\mathbf{r}, t)$ nu descrie o stare cu o energie *reală* bine definită. Acesta este un rezultat general: o stare ce se poate dezexcita nu este niciodată o stare cu o energie reală bine definită. Totuși, *orice* funcție de undă se poate scrie ca o suprapunere de stări proprii ale energiei, și putem scrie

$$\exp\left[-i\left(E_b - i\frac{\hbar}{2\tau}\frac{t}{\hbar}\right)\right] = (2\pi\hbar)^{-1/2}\int_{-\infty}^{+\infty} a(E')\exp(-iE't/\hbar)\,dE'. \qquad [11.91]$$

Folosind relația (vezi expresia [A.18] din Apendix A)

$$(2\pi\hbar)^{-1}\int_0^{\infty}\exp[\,i(E-E')t/\hbar]\,dt = \delta(E-E') \qquad [11.92]$$

vedem că din [11.91] se obține

$$a(E) = (2\pi\hbar)^{-1/2}\int_0^{\infty}\exp[-i(E_b - i\hbar/2\tau)t/\hbar]\exp(iEt/\hbar)\,dt \qquad [11.93]$$

unde apare limita inferioară la integrare la $t = 0$ fiindcă am considerat $\Psi_b = 0$ pentru $t < 0$. Dacă efectuăm integrala găsim

$$a(E) = (2\pi\hbar)^{-1/2}\frac{-i\hbar}{E_b - E - i\hbar/2\tau}. \qquad [11.94]$$

Astfel, probabilitatea de a găsi starea inițială b într-o stare definită de energie E este proporțională cu $|\,a(E)\,|^2$, unde

$$|a(E)|^2 = \frac{\hbar}{2\pi}\frac{1}{(E_b - E)^2 + \hbar^2/4\tau^2}. \qquad [11.95]$$

Conservarea energiei cere ca de la o stare proprie de energie E să se efectueze o tranziție într-o stare finală de energie E_a cu emisia unui foton de energie $\hbar\omega$, încât

$$E = E_a + \hbar\omega \qquad [11.96]$$

unde am presupus că starea finală este stabilă și nu se dezexcită. Mărimea $|\,a(E)\,|^2$ determină astfel distribuția intensității ca o funcție de frecvență unghiulară a liniei spectrale emise în tranziția $b \rightarrow a$:

$$|a(E)|^2 = \frac{\hbar}{2\pi}\frac{1}{(E_b - E_a - \hbar\omega)^2 + \hbar^2/4\tau^2}. \qquad [11.97]$$

Această distribuție a intensității se numește *distribuție Lorentz*. Ea este proporțională cu funcția $f(\omega)$ definită prin

$$f(\omega) = \frac{\Gamma^2/(4\hbar^2)}{(\omega - \omega_{ba})^2 + \Gamma^2/(4\hbar^2)} \qquad [11.98]$$

unde $\omega_{ba} = (E_b - E_a)/\hbar$ iar $\Gamma = \hbar/\tau$. Această funcție este reprezentată grafic în Fig. 11.3. Distribuția $f(\omega)$ este egală cu jumătate din valoarea sa maximă, unu, la $\omega = \omega_{ba} \pm \Gamma/2\hbar$. Lărgimea distribuției la jumătate din maxim este $\Gamma/\hbar$, unde Γ (având dimensiuni de energie) se numește *lărgimea naturală* a liniei.

Generalizând, orice stare ce se dezexcită cu un timp de viaţă finit τ are o distribuţie în energie măsurată prin lărgimea naturală Γ, unde

$$\Gamma = \frac{\hbar}{\tau} \qquad [11.99]$$

Această expresie este în concordanţă cu relaţia de nedeterminare

$$\Delta E \, \Delta t \geq \hbar \qquad [11.100]$$

deoarece putem considera că $\Delta E \cong \Gamma$ iar $\Delta t \cong \tau$. Dacă starea finală a nu este stabilă se poate arăta atunci că

$$\Gamma = \hbar(1/\tau_a + 1/\tau_b) \qquad [11.101]$$

unde τ_a şi τ_b sunt timpii de viaţă a celor două stări a şi, respectiv b. Dacă starea b se poate dezexcita pe mai mult decât o singură stare, mărimea W^s_{ab} trebuie înlocuită în [11.84] - [11.86] prin $\sum_k W^s_{kb}$ unde suma se face după toate stările finale posibile.

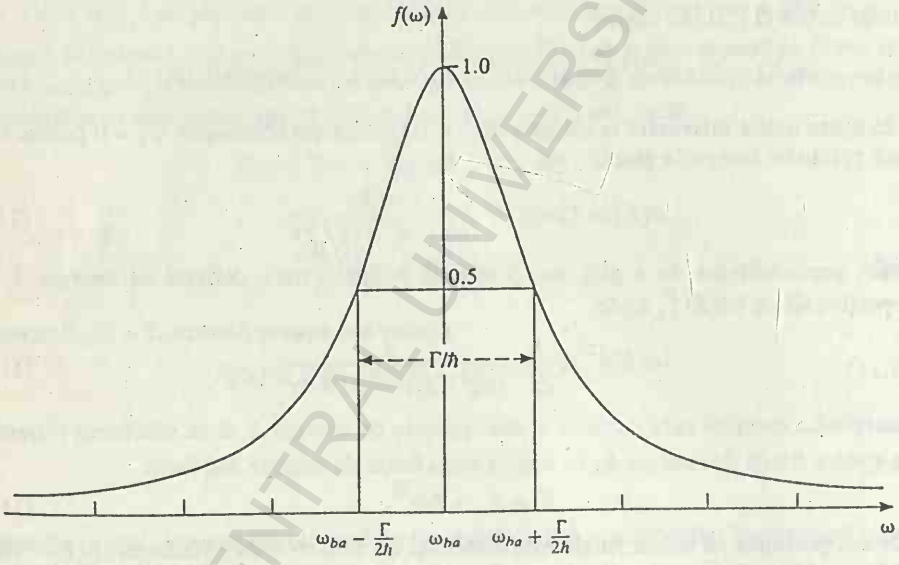


Fig.11.3 Un grafic al distribuţiei Lorentz a intensităţii

$$f(\omega) = \frac{\Gamma^2 / (4\hbar^2)}{(\omega - \omega_{ba})^2 + \Gamma^2 / (4\hbar^2)}$$

De observat că $f(\omega_{ba}) = 1$, iar $f(\omega) = 1/2$, când $\omega = \omega_{ba} \pm 1/(2\tau) = \omega_{ba} \pm \Gamma/(2\hbar)$.

Lărgimea naturală a nivelelor atomice de energie este foarte mică. De exemplu, lărgimea nivelului 2p al atomului de hidrogen, ce are energia neperturbată $E = -3{,}40$ eV, este $\Gamma = 4\times10^{-7}$ eV. Profilul unei linii spectrale se poate măsura fie înregistrând spectrul pe o placă fotografică şi măsurând ulterior densitatea imaginii în funcţie de lungimea de undă, fie prin scanarea spectrului cu un detector fotoelectric. S-a observat că liniile spectrale măsurate au, de regulă, lărgimi mult mai mari decât lărgimea naturală (după ce s-a ţinut cont de rezoluţia finită a spectrografului folosit). Vom încerca acum să găsim motivaţia acestui fapt.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Lărgimea liniei ca efect al presiunii

Când am dedus legea exponenţială [11.85] am presupus că rata tranziţiei dintre starea atomică b de energie mai mare E_b şi starea a de energie mai coborâtă E_a se datorează în întregime emisiei spontane. Totuşi, populaţia stării b poate descreşte prin orice alt mecanism care ar duce la tranziţii de pe starea b la alte stări. W^s_{ab} trebuie astfel înlocuit în [11.85] prin suma peste toate ratele de tranziţie ce contribuie la depopularea acestui nivel particular. Dacă W_{tot} este această sumă, atunci timpul de viaţă al stării b este dat de

$$\tau_b = \frac{1}{W_{\text{tot}}}. \qquad [11.102]$$

Lărgimea observată Γ a unei linii spectrale ce leagă b de a este determinată din nou de τ_a şi τ_b prin expresia [11.101] iar intensitatea liniei este proporţională cu funcţia Lorentz a lui Γ. Principalul mecanism al lărgimii liniilor radiaţiilor dintr-un gaz este dat de *ciocnirile* atomilor din gaz. Există la orice ciocnire o anumită probabilitate ca atomul iniţial într-o stare b să efectueze tranziţii neradiative către altă stare. Rata de tranziţie corespunzătoare W_c este proporţională cu densitate atomilor în cauză, n, şi cu viteza relativă între perechile de atomi, v, încât

$$W_c = nv\sigma \qquad [11.103]$$

unde σ este o mărime cu dimensiuni de arie, numită secţiunea eficace de ciocnire. Secţiunea eficace depinde de felul atomilor şi de v. Deoarece n depinde de presiune, lărgimea din această cauză a unei linii spectrale se numeşte *lărgime ca efect al presiunii*, sau, alternativ, *lărgimea datorită ciocnirilor*. În plus, deoarece atât n cât şi v depind de temperatură, se pot obţine informaţii asupra presiunii şi temperaturii gazului prin măsurarea profilului liniilor spectrale, iar acest lucru constituie o sursă majoră de informaţii asupra condiţiilor fizice din atmosferele stelare care, la rândul lor, ne oferă cele mai multe informaţii asupra structurii stelelor.

Lărgimea Doppler

Lungimea de undă a luminii emise de un atom în mişcare este modificată de către efectul Doppler. Dacă atomii care emit se deplasează cu viteze nerelativiste, iar v este componenta vitezei unui anumit atom de-a lungul razei vizuale, lungimea de undă a luminii emise este

$$\lambda = \lambda_0\left(1 \pm \frac{v}{c}\right) \qquad [11.104]$$

unde λ_0 este lungimea de undă emisă de un atom în repaus. Semnul plus corespunde atomului ce se îndepărtează de observator, iar semnul minus corespunde atomului ce se apropie. Pulsaţia $\omega = 2\pi c/\lambda$ a luminii emise de atomul în mişcare este legată de $\omega_0 = 2\pi c/\lambda_0$ prin

$$\omega = \omega_0\left(1 \pm \frac{v}{c}\right)^{-1} \cong \omega_0\left(1 \mp \frac{v}{c}\right). \qquad [11.105]$$

Dacă lumina este emisă de un gaz la temperatura T, numărul de atomi, dN, cu vitezele cuprinse între v şi $v + dv$ este dat de distribuţia Maxwell

$$dN = N_0 \exp(-Mv^2 / 2kT)\, dv \qquad [11.106]$$

unde k este constanta lui Boltzmann, M este masa atomică, iar N_0 este o constantă. Intensitatea $\mathscr{I}(\omega)$ a luminii emise în intervalul de frecvenţă unghiulară de la ω la $\omega + d\omega$ este proporţională cu numărul de atomi cu vitezele cuprinse între v şi $v + dv$. Deci, folosindu-ne de [11.105] şi [11.106], obţinem distribuţia Gaussiană

$$\mathscr{I}(\omega) = \mathscr{I}(\omega_0) \exp\left[-\frac{Mc^2}{2kT} \left(\frac{\omega - \omega_0}{\omega_0} \right)^2 \right]. \qquad [11.107]$$

Dacă ω_1 este frecvenţa unghiulară la jumătate din intensitatea maximă, atunci

$$(\omega_1 - \omega_0)^2 = \frac{2kT}{Mc^2} \omega_0^2 \log 2 . \qquad [11.108]$$

Lărgimea totală Doppler la jumătate din maxim, $\Delta\omega^D$, este $2|\omega_1 - \omega_0|$ şi deci

$$\Delta\omega^D = \frac{2\omega_0}{c} \left[\frac{2kT}{M} \log 2 \right]^{1/2} . \qquad [11.109]$$

Această lărgime creşte cu temperatura şi cu frecvenţa liniei şi descreşte pe măsură ce creşte masa atomică. În timp ce lărgimea sub acţiunea presiunii creşte lărgimea liniei spectrale, dar păstrează profilul lorentzian, profilul gaussian produs de lărgimea Doppler este complet diferit. Cele două forme sunt comparate în fig.11.4.

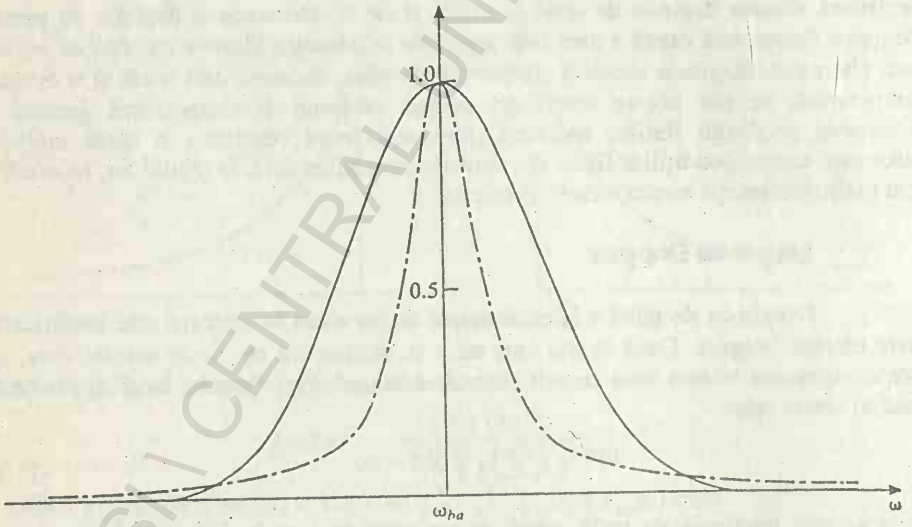


Fig.11.4 O comparaţie între distribuţia Gauss (linia plină) de forma

$$f(\omega) = \exp[-\alpha(\omega - \omega_{ab})^2],$$

şi distribuţia Lorentz (punct şi linie) de forma

$$f(\omega) = \frac{\Gamma^2 / (4\hbar^2)}{(\omega - \omega_{ba})^2 + \Gamma^2 / (4\hbar^2)}$$

BCU IAŞI \ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Descreşterea distribuţiei Gauss cu depărtarea faţă de $\omega_0 (= \omega_{ba})$ este atât de rapidă, încât "cozile" liniilor spectrale sunt determinate de distribuţia Lorentz reziduală, iar dacă atât lărgimea Doppler, cât şi cea sub efectul presiunii sunt amândouă prezente, caracteristicile fiecărui efect pot fi deosebite dacă se pot obţine cu suficient de mare acurateţe profile experimentale.

11.6. Spinul fotonului şi helicitatea

Spinul unei particule cu masă de repaus diferită de zero se poate defini ca momentul cinetic pe care îl posedă în raport cu sistemul de referinţă propriu (sistemul faţă de care particula este în repaus). Spinul fotonului nu se poate defini în acest mod, deoarece fotonul se propagă întotdeauna cu viteza luminii, care este aceeaşi în orice sistem de referinţă. Un foton poate avea atât moment cinetic intrinsec, cât şi moment cinetic orbital, momentul cinetic orbital făcând un unghi drept cu direcţia vectorului de propagare **k** din [11.2]. Orice componentă a momentului cinetic pe direcţia de propagare se poate datora numai momentului cinetic intrinsec şi acest lucru poate fi folosit pentru a defini spinul unei particule fără masă de repaus care se deplasează cu viteza luminii. Componenta spinului pe direcţia de mişcare a unei particule se numeşte *helicitatea* acelei particule.

Regulile de selecţie pentru tranziţiile de dipol electric ne arată că numărul cuantic al momentului cinetic al unui atom se modifică cu o unitate atunci când este emis sau absorbit de un foton. În aproximaţia dipolar electrică se ignoră variaţia câmpului electric pe dimensiunea atomului, iar câmpul electric în această aproximaţie are simetrie sferică. Deoarece câmpul electric trebuie corelat cu funcţia de undă a fotonului, aceasta la rândul ei poate fi luată cu simetrie sferică, iar funcţiile de undă cu simetrie sferică descriu sisteme cu moment cinetic orbital zero. Din acest motiv modificarea momentului cinetic al atomului poate fi atribuită spinului fotonului, care trebuie deci să fie egal cu unu. Electrodinamica cuantică relativistă confirmă faptul că fotonul este într-adevăr o particulă cu spin unu. Ne putem aştepta deci ca valorile posibile ale helicităţii, componentele spinului de-a lungul lui **k**, să fie $\pm\hbar$ sau 0. De fapt, se poate arăta că valoarea 0 este exclusă, din cauza naturii transversale a câmpului electromagnetic.

11.7. Fotoionizarea

Am văzut în paragrafele precedente cum poate fi aplicată teoria perturbaţiilor dependente de timp la obţinerea ratelor de tranziţie de emisie sau absorbţie a radiaţiei de către un sistem de particule încărcate. Până acum ne-am concentrat asupra excitării sau dezexcitării atomilor în care atât stările iniţiale cât şi finale ale sistemului erau discrete. Aceeaşi metodă se poate aplica şi interacţiei radiaţiei cu moleculele sau cu nucleele atomice. În acest paragraf ca şi în următorul vom vedea cum se poate dezvolta o teorie a acestor tranziţii în care una din stări este discretă, dar celelalte se găsesc în spectrul continuu. Vom considera ca exemple două cazuri speciale. Primul este cel al ionizării unui atom unielectronic prin absorbţia radiaţiei; acest proces de fotoionizare este responsabil de efectul fotoelectric discutat în paragraful 1.2. Al doilea exemplu este fotodezintegrarea deuteronului, care va fi discutat în secţiunea 11.8.

Să considerăm expulzarea unui electron din starea fundamentală a unui atom u nielectronic, prin absorbţia unei radiaţii de frecvenţă ω sau cu alte cuvinte prin absorbţia unui foton de energie $\hbar\omega$. Vom folosi aproximaţia dipolar electrică şi aceasta ar trebui să fie foarte bună dacă lungimea de undă a radiaţiei este mai mare decât dimensiunile

atomului. Această condiţie este îndeplinită de radiaţie cu lungimea de undă mai mare decât a razelor X. Din tabelul 7.1 vedem că funcţia de undă a stării iniţiale (fundamentale) a atomului este, cu $a_\mu = a_0$ (aproximaţia masei nucleare infinite)

$$\psi_a(\mathbf{r}) = \psi_{1s}(r) = \left(\frac{Z^3}{\pi a_0^3}\right)^{1/2} e^{-Zr/a_0} \qquad [11.110]$$

unde Ze este sarcina nucleară. Energia acestei stări este $E_a \equiv E_{1s} = -Z^2e^2/[(4\pi\varepsilon_0)2a_0]$ (vezi [7.114]). Starea atomică finală b reprezintă un electron liber cu impulsul $\hbar\mathbf{k}_b$ ce se mişcă în câmpul coulombian al nucleului. Funcţia de undă a acestei stări din continuu $\psi_b(\mathbf{k}_b, \mathbf{r})$ satisface ecuaţia Schrödinger

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{Ze^2}{(4\pi\varepsilon_0)r} - E_b\right)\psi_b(\mathbf{k}_b, \mathbf{r}) = 0 \qquad [11.111]$$

unde E_b este energia electronului. În regimul nerelativist pe care îl studiem (adică pentru $\hbar\omega$ sau $E_b \ll mc^2$) avem

$$E_b = \frac{\hbar^2 k_b^2}{2m}. \qquad [11.112]$$

Vom presupune că E_b este suficient de mare în raport cu energia de legătură $|E_a|$ a electronului. Într-o primă aproximaţie se poate neglija interacţia coulombiană cu nucleul, iar $\psi_b(\mathbf{k}_b, \mathbf{r})$ se poate aproxima printr-o undă plană

$$\psi_b(\mathbf{k}_b, \mathbf{r}) \cong (2\pi)^{-2/3} e^{i\mathbf{k}_b\cdot\mathbf{r}} \qquad [11.113]$$

unde am ales normarea la funcţia delta a lui Dirac

$$\int \psi_b^*(\mathbf{k}_b', \mathbf{r})\,\psi_b(\mathbf{k}_b, \mathbf{r})\,d\mathbf{r} = \delta(\mathbf{k}_b - \mathbf{k}_b'). \qquad [11.114]$$

Pentru a obţine probabilitatea de tranziţie, să reamintim că dacă P_{ba} este probabilitatea excitării unei stări discrete b, plecând de la o stare discretă a, ea poate fi exprimată sub forma modulului pătrat al elementului de matrice

$$P_{ba} = \left|\int \psi_b^*(\mathbf{r})\mathcal{O}\psi_a(\mathbf{r})\,d\mathbf{r}\right|^2, \qquad [11.115]$$

unde $\mathcal{O}$ este operatorul adecvat, iar $\psi_a(\mathbf{r})$, $\psi_b(\mathbf{r})$ sunt normate la unitate. Dacă acum b reprezintă o stare ce este stare proprie a unei anumite mărimi, ce are un domeniu continuu q de valori proprii, atunci probabilitatea tranziţiei între o stare discretă a şi o stare pentru care q se află în domeniul $(q, q + dq)$ se poate exprima ca

$$P_{ba}\,dq = \left|\int \psi_b^*(q, \mathbf{r})\mathcal{O}\psi_a(\mathbf{r})\,d\mathbf{r}\right|^2 dq \qquad [11.116]$$

şi este în concordanţă cu condiţia de normare

$$\int \psi_b^*(q, \mathbf{r})\,\psi_b(q', \mathbf{r})\,d\mathbf{r} = \delta(q - q'). \qquad [11.117]$$

În exemplul de faţă, starea finală este notată prin cele trei componente continue $(k_{b,x}, k_{b,y}, k_{b,z})$ ale lui $\mathbf{k}_b$. Folosind [11.30] şi luând în considerare condiţia de normare [11.114] putem scrie probabilitatea în ordinul întâi ca la timpul t fotonul să fie absorbit, iar tranziţia să aibă loc către o stare finală b pentru care $\mathbf{k}_b$ se află în domeniul $(\mathbf{k}_b, \mathbf{k}_b + d\mathbf{k}_b)$. Adică

$$P_{ba}^{(1)}(t)\,\mathrm{d}\mathbf{k}_b = \frac{I(\omega)}{\hbar^2 c\varepsilon_0}\cos^2\theta\left|\mathbf{D}_{ba}\right|^2 F(t,\omega_{ba}-\omega)\,\mathrm{d}\mathbf{k}_b \qquad [11.118]$$

unde, ca înainte, $\omega_{ba} = (E_b - E_a)/\hbar$ iar θ este unghiul dintre $\mathbf{D}_{ba}$ şi direcţia vectorului de polarizare $\hat{\varepsilon}$. Folosind [11.112] putem exprima elementul de volum $\mathrm{d}\mathbf{k}_b$ astfel

$$\mathrm{d}\mathbf{k}_b = k_b^2\,\mathrm{d}k_b\,\mathrm{d}\Omega = \frac{mk_b}{\hbar}\mathrm{d}\omega_{ba}\,\mathrm{d}\Omega \qquad [11.119]$$

unde $\mathrm{d}\Omega \equiv \sin\Theta\,\mathrm{d}\Theta\,\mathrm{d}\Phi$ iar (Θ,Φ) sunt unghiurile polare ale lui $\mathbf{k}_b$.

In limita valorilor mari ale lui t, funcţia $F(t,\omega_{ba}-\omega)$ este puternic centrată pe poziţia $\omega_{ba} = \omega$. Deci, la $t \to \infty$ au loc tranziţii către stările finale pentru care $k_b = k_f$, astfel încât să fie satisfăcută condiţia de conservare a energiei

$$E_f = \frac{\hbar^2 k_f^2}{2m} = \hbar\omega + E_a \qquad [11.120]$$

Folosind acest rezultat, se obţine probabilitatea totală de tranziţie în ordinul întâi

$$\int P_{ba}^{(1)}(t)\,\mathrm{d}\mathbf{k}_b = \frac{mk_f I(\omega)}{\hbar^3 c\varepsilon_0}\int\cos^2\theta\left|\mathbf{D}_{ba}\right|^2\mathrm{d}\Omega\int_0^\infty F(t,\omega_{ba}-\omega)\,\mathrm{d}\omega_{ba} \qquad [11.121]$$

unde $\mathbf{D}_{ba}$ trebuie calculată pentru $k_b = k_f$. Extinzând limitele de integrare după $\mathrm{d}\omega_{ba}$ de la $-\infty$ la $+\infty$ (vezi [11.32] şi [11.33]) şi folosind rezultatul [9.26] obţinem

$$\int P_{ba}^{(1)}(t)\,\mathrm{d}\mathbf{k}_b = \frac{mk_f I(\omega)}{\hbar^3 c\varepsilon_0}\pi t\int\cos^2\theta\left|\mathbf{D}_{ba}\right|^2\mathrm{d}\Omega \qquad [11.122]$$

În mod corespunzător, rata tranziţiei totale W_{ba} este, în ordinul întâi

$$W_{ba} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\int P_{ba}^{(1)}(t)\,\mathrm{d}\mathbf{k}_b = \frac{\pi mk_f I(\omega)}{\hbar^3 c\varepsilon_0}\int\cos^2\theta\left|\mathbf{D}_{ba}\right|^2\mathrm{d}\Omega \qquad [11.123]$$

Această expresie se poate obţine tot aşa de bine folosind Regula de Aur [9.67]. Deoarece în acest caz $H' = W = -\hat{\varepsilon}\cdot\mathbf{D} = \mathcal{E}\cdot\mathbf{D}\,\mathscr{E}_0\sin(\omega t - \delta\omega)$, din [9.58] avem

$$A^\dagger = \frac{\mathrm{i}}{2}\hat{\varepsilon}\cdot\mathbf{D}\mathscr{E}_0(\omega)\exp(\mathrm{i}\delta_\omega) \qquad [11.124]$$

şi atunci rata tranziţiei totale, în ordinul întâi, este

$$W_{ba} = \frac{2\pi}{\hbar}\frac{\mathscr{E}_0^2(\omega)}{4}\rho_b(E_t)\int\cos^2\theta\left|\mathbf{D}_{ba}\right|^2\mathrm{d}\Omega \qquad [11.125]$$

şi amintim că θ este unghiul dintre $\hat{\varepsilon}$ şi $\mathbf{D}_{ba}$, iar $\rho_b(E_f)$ este densitatea stărilor finale, cu $E_f = \hbar\omega + E_a$ (vezi [11.120]). În cazul de faţă stările finale sunt unde plane normate în concordanţă cu [11.114], astfel încât, dacă $\rho_b(E_f)\,\mathrm{d}\Omega\,\mathrm{d}E_f$ reprezintă numărul de stări cu vectorul de undă $\mathbf{k}_f$ în unghiul solid $\mathrm{d}\Omega$ şi energia în intervalul $(E_f, E_f + dE_f)$, avem

$$\rho_b(E_f)\,\mathrm{d}\Omega\,\mathrm{d}E_f = \mathrm{d}\mathbf{k}_f = k_f^2\,\mathrm{d}k_f\,\mathrm{d}\Omega \qquad [11.126]$$

astfel încât

$$\rho_b(E_f) = k_f^2\frac{\mathrm{d}k_f}{\mathrm{d}E_f} = \frac{mk_f}{\hbar^2} \qquad [11.127]$$

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Introducând [11.127] în [11.125] şi folosind faptul că $\mathscr{E}_0^2(\omega) = 2I(\omega)/c\varepsilon_0$, regăsim rezultatul [11.123].

Secţiuni eficace

Folosind [11.37] şi [11.123], se poate obţine secţiunea eficace de fotoionizare

$$\sigma(\omega) = \frac{\pi m k_f \omega}{\hbar^2 c \varepsilon_0} \int \cos^2\theta \left| D_{ba} \right|^2 d\Omega \qquad [11.128]$$

Pentru elementul de matrice dipolar D_{ba} este convenabil să folosim expresia lui D în reprezentarea vitezei [11.65*b*]. Avem din [11.110], [11.113], amintindu-ne şi că $k_b = k_f$, iar $\omega = \omega_{ba}$

$$D_{ba} = D_{ab}^* = \frac{ie}{m\omega} p_{ab}^* =$$

$$= \frac{ie}{m\omega} (2\pi)^{-3/2} \left(\frac{Z^3}{\pi a_0^3} \right)^{1/2} \left[-i\hbar \int e^{-Zr/a_0} \nabla e^{i\mathbf{k}_f \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} \right]^* = \qquad [11.129]$$

$$= i \frac{e\hbar}{m\omega} (2\pi)^{-3/2} \left(\frac{Z^3}{\pi a_0^3} \right)^{1/2} \mathbf{k}_f \int e^{-Zr/a_0} e^{-i\mathbf{k}_f \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} .$$

Integrala din partea dreaptă a relaţiei este proporţională cu transformata Fourier a lui $\exp(-Zr/a_0)$ şi este dată de

$$\int e^{-Zr/a_0} e^{-i\mathbf{k}_f \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} = \frac{8\pi (Z / a_0)}{[(Z / a_0)^2 + k_f^2]^2} \qquad [11.130]$$

Înlocuind acest rezultat în [11.129], obţinem

$$D_{ba} = i \frac{e\hbar}{m\omega} \frac{2\sqrt{2}}{\pi} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{5/2} \frac{\mathbf{k}_f}{[(Z / a_0)^2 + k_f^2]^2} \qquad [11.131]$$

şi urmează că

$$\sigma(\omega) = 32\alpha \frac{\hbar}{m\omega} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^5 \frac{k_f^3}{[(Z / a_0)^2 + k_f^2]^4} \int \cos^2\theta \, d\Omega \qquad [11.132]$$

unde $\alpha = e^2/(4\pi\varepsilon_0)\hbar c$ este constanta structurii fine.

Când am obţinut rezultatele de mai sus am presupus că energia electronului ejectat E_f (şi deci energia fotonului $\hbar\omega$) este mult în exces faţă de energia de legătură a electronului $|E_a|$. Astfel, deoarece E_f (sau $\hbar\omega$) $\gg |E_a|$, condiţia [11.120] de conservare a energiei se poate scrie într-o aproximaţie bună sub forma

$$\frac{\hbar^2 k_f^2}{2m} \cong \hbar\omega \qquad [11.133]$$

şi, de aici, $k_f^2 \cong 2m\omega/\hbar$. Mai mult, deoarece $E_a = -Z^2 e^2/[(4\pi\varepsilon_0)2a_0]$ iar $a_0 = (4\pi\varepsilon_0)\hbar^2/me^2$, condiţia $\hbar\omega \gg |E_a|$ implică faptul că-l putem neglija pe $(Z/a_0)^2$ în comparaţie cu k_f^2. Rezultă că secţiunea eficace totală [11.132] devine, în limita (nerelativistă) a energiilor înalte,

$$\sigma(\omega) = 32\alpha \frac{\hbar}{m\omega}\left(\frac{Z}{k_f a_0}\right)^5 \int \cos^2\theta \, d\Omega \qquad [11.134]$$

Pentru a studia distribuţia unghiulară a electronilor ejectaţi, se defineşte secţiunea eficace diferenţială $d\sigma/d\Omega$, şi din [11.134] vedem că

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = 32\alpha \frac{\hbar}{m\omega}\left(\frac{Z}{k_f a_0}\right)^5 \cos^2\theta . \qquad [11.135]$$

Să luăm direcţia de propagare a radiaţiei ca axă z şi vectorul de polarizare $\hat{\epsilon}$ în lungul direcţiei x (vezi Fig. 11.5). Din [11.131] se vede că D_{ba} este în direcţia $\mathbf{k}_f$, definită de unghiurile polare (Θ,Φ), astfel încât

$$\cos^2\theta = \sin^2\Theta\cos^2\Phi \qquad [11.136]$$

şi

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = 32\alpha \frac{\hbar}{m\omega}\left(\frac{Z}{k_f a_0}\right)^5 \sin^2\Theta\cos^2\Phi \qquad [11.137]$$

Remarcăm faptul că electronii ejectaţi au o distribuţie în cosinus pătrat în raport cu vectorul de polarizare $\hat{\epsilon}$ a radiaţiei incidente. În cazul unui fascicul *nepolarizat* de fotoni trebuie să facem o mediere peste toate direcţiile vectorului de polarizare în planul xy, ceea ce este acelaşi lucru cu o mediere peste factorul $\cos^2\Phi$ şi se obţine factorul 1/2 (Problema 11.8). Astfel, în acest caz

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = 16\alpha \frac{\hbar}{m\omega}\left(\frac{Z}{k_f a_0}\right)^5 \sin^2\Theta . \qquad [11.138]$$

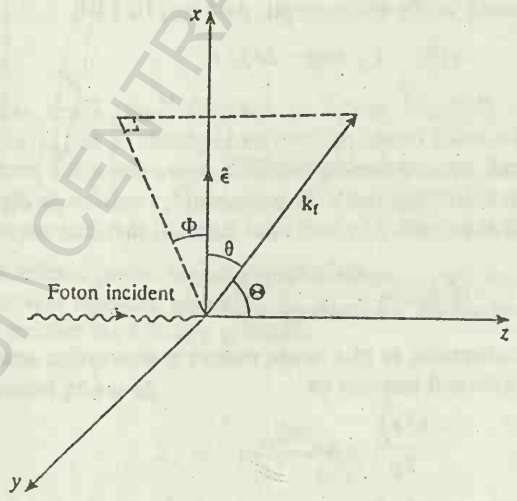


Fig.11.5 Unghiurile folosite în discuţia asupra efectului fotoelectric. Radiaţia incidentă este în direcţia z, cu vectorul de polarizare $\hat{\epsilon}$ în direcţia x. Impulsul electronului emis este $\hbar\mathbf{k}_f$.

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Vedem că ambele secţiuni eficace diferenţiale [11.137] şi [11.138] prezintă o distribuţie în sinus pătrat în raport cu unghiul Θ, ceea ce favorizează emisia electronilor la unghi drept faţă de fasciculul incident de fotoni.

După efectuarea integrării secţiunii eficace diferenţiale [11.138] în raport cu unghiurile (Θ,Φ) ale electronului ejectat, vedem că secţiunea eficace totală de fotoionizare a unui fascicul nepolarizat incident de fotoni ce cade pe o ţintă de hidrogen atomic este dată, la energii înalte (nerelativiste), de către

$$\sigma(\omega) = \frac{128\pi}{3}\alpha\frac{\hbar}{m\omega}\left(\frac{Z}{k_f a_0}\right)^5 = \frac{16\pi\sqrt{2}}{3}\alpha\left(\frac{Z}{a_0}\right)^5\left(\frac{\hbar}{m\omega}\right)^{7/2} \qquad [11.139]$$

Din acest rezultat vedem că $\sigma(\omega)$ descreşte ca $\omega^{-7/2}$ atunci când ω creşte şi creşte ca Z^5 cu creşterea sarcinii nucleare. Formulele de mai sus se pot aplica nu numai atomilor unielectronici (cu condiţia $\hbar\omega \gg |E_a|$) dar, cu oarecare aproximaţie, şi electronilor ejectaţi din păturile interne ale atomilor de către razele X, deşi aproximaţia dipolară se înrăutăţeşte pe măsură ce creşte energia fotonului.

11.8. Fotodezintegrarea

Cu mici modificări, teoria paragrafului 11.7 se poate aplica la aflarea secţiunii eficace a fotodezintegrării deuteronului. După cum am văzut în Cap.10, deuteronul reprezintă o stare legată dintre un proton şi un neutron. Forţa nucleară ce acţionează între proton şi neutron depinde de spin, dând naştere unei singure stări legate de triplet cu energia de legătură $E_B = 2{,}22$ MeV. Această stare este în mod predominant o stare S cu momentul cinetic orbital zero, deşi există şi o contribuţie mică dată de o stare D cu momentul cinetic orbital $L = 2$. La calculul secţiunii eficace a fotodezintegrării vom ignora componenta stării D. După cum s-a explicat în Cap. 10, domeniul de acţiune al forţei nucleare este mic şi este dat aproximativ de $a \cong 2\times10^{-15}$ m. Deoarece funcţia de undă a deuteronului $\psi(\mathbf{r})$ se extinde pe distanţe considerabile în afara gropii de potenţial o putem aproxima prin expresia sa din afara gropii, dată de [10.140]

$$\psi(\mathbf{r}) = C_2 \exp(-\lambda r)/r \qquad [11.140]$$

unde, din [10.143] $C_2 = (\lambda/2\pi)^{1/2}$ cu $\lambda^{-1} = 4{,}30\times10^{-15}$ m. După dezintegrare putem aproxima funcţia de undă a stării finale printr-o undă plană, ca în [11.113]. După cum s-a discutat în ultimul paragraf, găsim, după o mediere peste direcţiile vectorului de polarizare $\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}$ şi o integrare peste toate unghiurile de emergenţă, contribuţia dipolară electrică la secţiunea eficace de fotodezintegrare în cazul unui fascicul incident nepolarizat

$$\sigma^E(\omega) = \frac{4\pi^2\mu k_f\omega}{3\hbar^2 c\varepsilon_0}\left|\mathbf{D}_{ba}\right|^2 \qquad [11.141]$$

unde s-a înlocuit masa electronului m prin masa redusă a sistemului neutron-proton, dată de [10.130]. Conservarea energiei impune ca

$$\frac{\hbar^2 k_f^2}{2\mu} = \hbar\omega - E_B. \qquad [11.142]$$

Neutronul nu are sarcină, în timp ce protonul aflat la $\mathbf{r}/2$ faţă de centrul de masă, are sarcina $+e$, astfel încât momentul electric de dipol al deuteronului este $e\mathbf{r}/2$. Folosind elementul de matrice al dipolului electric $\mathbf{D}_{ba}$ în reprezentarea lărgimii, [11.65a], avem

$$\mathbf{D}_{ba} = e(2\pi)^{-3/2}(\lambda/2\pi)^{1/2}\int e^{-i\mathbf{k}_f\cdot\mathbf{r}}\left(\frac{\mathbf{r}}{2}\right)r^{-1}\,e^{-\lambda r}d\mathbf{r}. \qquad [11.143]$$

Componenta de-a lungul lui x a lui $\mathbf{D}_{ba}$ conţine integrala

$$J_x = \int e^{-i\mathbf{k}_f\cdot\mathbf{r}}\, x r^{-1}\, e^{-\lambda r}d\mathbf{r} = \qquad [11.144a]$$

$$= i\frac{\partial}{\partial k_{f,x}}\int e^{-i\mathbf{k}_f\cdot\mathbf{r}}\, r^{-1}\, e^{-\lambda r}d\mathbf{r}. \qquad [11.144b]$$

unde $k_{f,x}$ este componenta de-a lungul lui x a lui $\mathbf{k}_f$. Integrala din membrul drept al lui [11.144b] este proporţională cu transformata Fourier a funcţiei $r^{-1}\exp(-\lambda r)$, şi este dată de

$$\int e^{-i\mathbf{k}_f\cdot\mathbf{r}}\, r^{-1}\, e^{-\lambda r}d\mathbf{r} = \frac{4\pi}{\lambda^2 + k_f^2}. \qquad [11.145]$$

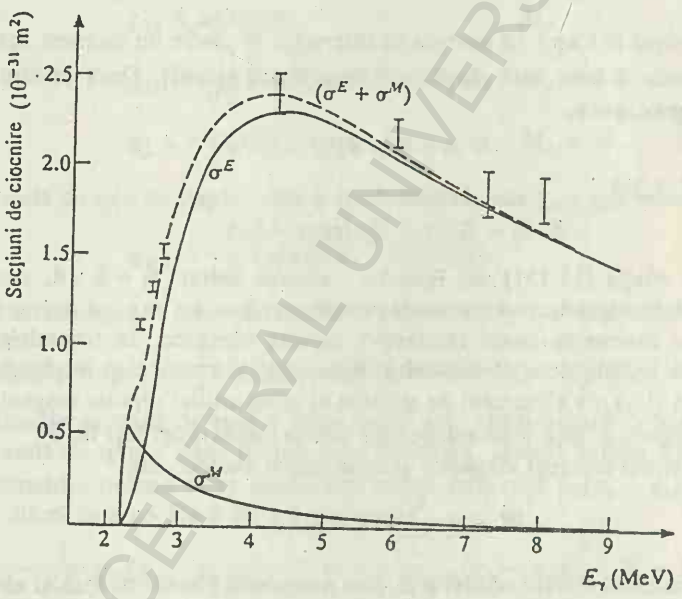


Fig.11.6 Secţiunile eficace pentru dezintegrarea deuteronului: σ^E este contribuţia dipolului electric, σ^M este contribuţia dipolului magnetic, iar secţiunea eficace totală este $(\sigma^E + \sigma^M)$. Datele experimentale sunt preluate după Bishop şi Wilson.

Folosind acest rezultat găsim că

$$J_x = -i\frac{8\pi k_{f,x}}{(\lambda^2 + k_f^2)^2} \qquad [11.146]$$

Astfel

$$\left(\mathbf{D}_x\right)_{ba} = -\frac{ie}{\pi}\lambda^{1/2}\frac{k_{f,x}}{(\lambda^2 + k_f^2)^2}. \qquad [11.147]$$

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tratând, în acelaşi fel, componentele *y* şi *z*, găsim că

$$D_{ba} = -\frac{ie}{\pi}\lambda^{1/2}\frac{k_f}{(\lambda^2 + k_f^2)^2} \qquad [11.148]$$

În final, din [11.141], se află secţiunea eficace în aproximaţia dipolară electrică a fotodezintegrării

$$\sigma^E(\omega) = \frac{4\mu\omega e^2}{3\hbar^2 c\varepsilon_0}\frac{\lambda k_f^3}{(\lambda^2 + k_f^2)^4}. \qquad [11.149]$$

În fig.11.6 este prezentată secţiunea eficace calculată ca funcţie de energia $E_\gamma = \hbar\omega$ a fotonului incident. Secţiunea eficace creşte la început cu k_f^3 dincolo de pragul $E_\gamma = E_B$, ajungând la o valoare maximă în jurul energiei $E_\gamma = 2E_B$. Deşi contribuţia dipolară electrică domină secţiunea eficace în apropierea maximului acesteia, contribuţia dipolar magnetică este mai importantă lângă prag, unde este proporţională cu k_f. Vom discuta pe scurt această contribuţie.

Tranziţii dipolar magnetice

Am văzut în Cap.1 că energia de interacţie W dintre un moment magnetic $\mathcal{M}$ şi un câmp magnetic $\mathcal{B}$ este dată de $W = -\mathcal{M}\cdot\mathcal{B}$ (v. [1.86]). Dacă plasăm momentul magnetic în origine, avem

$$W = -\mathcal{M}\cdot\mathcal{B}(0) \qquad [11.150]$$

unde, folosind [11.2b],

$$\mathcal{B}(0) = \mathcal{B}_0(\omega)\, c^{-1}\hat{\eta}\sin(\omega t - \delta_\omega). \qquad [11.151]$$

Când am scris relaţia [11.151] am introdus vectorul unitar $\hat{\eta} = \hat{k}\times\hat{\varepsilon}$, care defineşte direcţia câmpului magnetic. Acum teoria urmăreşte, pas cu pas, pe aceea pe care am dezvoltat-o mai înainte în cazul interacţiei dipolar electrice. În formulele finale ale secţiunii eficace trebuie doar să înlocuim elementul de matrice al momentului dipolar electric D_{ba} prin $(1/c)$ din elementul de matrice al momentului dipolar magnetic $\mathcal{M}_{ba}$, şi direcţia de polarizare $\hat{\varepsilon}$ prin vectorul $\hat{\eta}$, care este la unghi drept faţă de $\hat{\varepsilon}$.

Operatorul moment magnetic al unui sistem nuclear este

$$\mathcal{M} = \mu_N\sum_i(\mathbf{L}_i + g_i\mathbf{S}_i)/\hbar \qquad [11.152]$$

unde $\mathbf{L}_i$ este momentul cinetic orbital şi $\mathbf{S}_i$ este momentul cinetic de spin al electronului *i*, iar suma se face peste toţi nucleonii. Constanta μ_N este magnetonul nuclear

$$\mu_N = e\hbar/2M_p = 5{,}05\times10^{-27}\ \mathrm{J\,T^{-1}} \qquad [11.153]$$

iar mărimile g_i reprezintă factorii giromagnetici de spin. În cazul unui neutron (n) şi a unui proton (p) ei sunt daţi, respectiv, de

$$g_n = -3{,}8263, \qquad g_p = 5{,}5883. \qquad [11.154]$$

Pentru a obţine contribuţia magnetică la secţiunea eficace a fotodezintegrării deuteronului, este nevoie de elementul de matrice al momentului magnetic între starea iniţială *a*, care este starea fundamentală a deuteronului, şi starea finală (nelegată) *b*. Deoarece, în aproximaţia noastră, starea fundamentală a deuteronului are moment cinetic

orbital zero, termenii în L_i din [11.152] nu contribuie. Elementul de matrice cerut este, atunci

$$\mathcal{M}_{ba} = A \int \psi_b^*(\mathbf{r})\, \psi_a(\mathbf{r})\, d\mathbf{r} \qquad [11.155]$$

unde A este definit prin

$$A = \mu_N \frac{1}{2} \left\langle \chi_b \middle| g_n \hat{\sigma}_n + g_p \hat{\sigma}_p \middle| \chi_a \right\rangle \qquad [11.156]$$

Aici χ_a şi χ_b sunt funcţiile de undă de spin ale stărilor iniţială şi finală şi s-au introdus matricele de spin Pauli $\hat{\sigma}_n$ (pentru neutron) şi $\hat{\sigma}_p$ (pentru proton), cu

$$\mathbf{S}_n = \frac{\hbar}{2} \hat{\sigma}_n, \qquad \mathbf{S}_p = \frac{\hbar}{2} \hat{\sigma}_p. \qquad [11.157]$$

Dacă χ_b ar fi o stare de triplet ($S = 1$) funcţia de undă spaţială $\psi_b(\mathbf{r})$ ar fi ortogonală pe funcţia de undă iniţială $\psi_a(\mathbf{r})$ şi elementul de matrice $\mathcal{M}_{ba}$ s-ar anula. Rezultă că starea finală b trebuie să fie o stare de singlet cu $S = 0$. Funcţiile de undă de spin ale stărilor iniţiale de triplet, $\chi_a \equiv \chi_{1,M}$, sunt

$$\begin{aligned} \chi_{1,1} &= \alpha(n)\alpha(p), & M_s &= 1 \\ \chi_{1,0} &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(n)\beta(p) + \beta(n)\alpha(p)], & M_s &= 0 \\ \chi_{1,-1} &= \beta(n)\beta(p), & M_s &= -1. \end{aligned} \qquad [11.158]$$

Funcţia de undă de spin de singlet a stării fundamentale este $\chi_b \equiv \chi_{0,0}$, unde

$$\chi_{0,0} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(n)\beta(p) - \beta(n)\alpha(p)]. \qquad [11.159]$$

Ca să evaluăm mărimea A este convenabil să exprimăm operatorii de spin sub forma

$$\frac{1}{2} \mu_N [g_n \hat{\sigma}_n + g_p \hat{\sigma}_p] = \frac{1}{4} \mu_N [(g_n + g_p)(\hat{\sigma}_n + \hat{\sigma}_p) + (g_n - g_p)(\hat{\sigma}_n - \hat{\sigma}_p)]. \qquad [11.160]$$

Deoarece funcţia de undă de spin a stării finale este antisimetrică în n şi p, în timp ce funcţia de undă de spin a stării iniţiale este simetrică, primul termen din [11.160], care este şi el simetric, trebuie să se anuleze şi numai termenul $\mu_N(g_n - g_p)(\hat{\sigma}_n - \hat{\sigma}_p)/4$ dă contribuţia diferă de zero. Dacă $M_s = 1$ găsim că

$$A_x = -\frac{1}{2\sqrt{2}} \mu_N (g_n - g_p); \quad A_y = -\frac{i}{2\sqrt{2}} \mu_N (g_n - g_p); \quad A_z = 0. \qquad [11.162a]$$

Pe de altă parte, dacă $M_s = 0$ avem

$$A_x = A_y = 0; \qquad A_z = \frac{1}{2} \mu_N (g_n - g_p) \qquad [11.161b]$$

iar dacă $M_s = -1$, obţinem

$$A_x = -\frac{1}{2\sqrt{2}} \mu_N (g_n - g_p); \quad A_y = \frac{i}{2\sqrt{2}} \mu_N (g_n - g_p); \quad A_z = 0. \qquad [11.161c]$$

Partea spaţială a elementului de matrice [11.155] este dată, în aproximaţia undei plane, de

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\int \psi_b^*(\mathbf{r})\,\psi_a(\mathbf{r})\,d\mathbf{r} = (2\pi)^{-3/2}(\lambda/2\pi)^{1/2}\int e^{-i\mathbf{k}_f\cdot\mathbf{r}}\,r^{-1}\,e^{-\lambda r}d\mathbf{r} =$$

$$= \frac{1}{\pi}\frac{\lambda^{1/2}}{\lambda^2 + k_f^2}. \qquad [11.162]$$

Folosind, astfel, [11.155], [11.161] şi [11.162], găsim că

$$\left|\mathcal{M}_{ba}\right|^2 = \frac{1}{4}\mu_N^2(g_n - g_p)^2\frac{1}{\pi^2}\frac{\lambda}{(\lambda^2 + k_f^2)^2} \qquad [11.163]$$

pentru fiecare valoare a lui M_s.

Secţiunea eficace totală a contribuţiei de dipol magnetic la fotodezintegrare, $\sigma^M(\omega)$, se poate obţine din [11.128] prin înlocuirea lui m prin masa redusă μ şi a lui D_{ba} prin $\mathcal{M}_{ba}/c$

$$\sigma^M(\omega) = \frac{\pi\mu k_f\omega}{\hbar^2c^3\varepsilon_0}\int\cos^2\theta\left|\mathcal{M}_{ba}\right|^2 d\Omega. \qquad [11.164]$$

Unghiul θ este unghiul dintre vectorul $\hat{\eta}$ şi direcţia lui $\mathcal{M}_{ba}$, iar integrarea se face după unghiurile polare ale vectorului $\mathbf{k}_f$. Deoarece atât $\cos\theta$ cât şi $\mathcal{M}_{ba}$ sunt independente de direcţia lui $\mathbf{k}_f$ această integrală dă factorul 4π. Dacă radiaţia incidentă este de-a lungul axei z, $\hat{\eta}$ este în planul xy. Se vede că pentru $M_s = \pm 1$, $\mathcal{M}_{ba}$ se află tot în planul xy, şi făcând o integrare peste $\cos^2\theta$, în cazul fasciculului nepolarizat, obţinem factorul 1/2. Pentru $M_s = 0$, $\mathcal{M}_{ba}$ este paralel cu axa z, iar $\cos\theta = 0$. Astfel

$$\sigma^M(\omega) = \frac{4\pi^2\mu k_f\left|\mathcal{M}_{ba}\right|^2}{\hbar^2c^3\varepsilon_0}\omega\times\begin{cases}1/2, & M_s = 1\\ 0, & M_s = 0\\ 1/2, & M_s = -1.\end{cases} \qquad [11.165]$$

Dacă deuteronul nu este polarizat în starea iniţială, fiecare din subnivelele sale cu $M_s = 1, 0$ şi -1 sunt populate în mod egal. Mediind peste cele trei stări iniţiale cu $M_s = 1, 0, -1$ obţinem

$$\sigma^M(\omega) = \frac{4\pi^2\mu k_f\omega}{3\hbar^2c^3\varepsilon_0}\left|\mathcal{M}_{ba}\right|^2 = \frac{\mu\mu_N^2(g_n - g_p)^2\omega}{3\hbar^2c^3\varepsilon_0}\frac{\lambda k_f}{(\lambda^2 + k_f^2)^2}. \qquad [11.166]$$

Se vede că, lângă prag, această secţiune eficace este proporţională cu k_f. Secţiunea eficace calculată este prezentată în fig.11.6 ca funcţie de $E_\gamma = \hbar\omega$. Este prezentată de asemenea în fig.11.6 şi secţiunea eficace totală ($\sigma^E + \sigma^M$) pentru un domeniu de energie ce se extinde de la prag până la $E_\gamma = 9$ MeV, împreună cu datele experimentale. Se vede că acordul între experienţă şi teorie este foarte bun.

Procesul invers al capturii radiative

$$n + p \rightarrow d + \gamma \qquad [11.167]$$

este important numai lângă prag şi este astfel controlat de interacţia dipolară magnetică. Se poate obţine secţiunea eficace aplicându-se principiul balanţei detaliate rezultatelor obţinute mai sus (vezi problema 11.9).

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

PROBLEME

11.1. Aflaţi câţi fotoni sunt emişi într-o secundă de o sursă monocromatică cu puterea de 1 W, la lungimile de undă: (*a*) 10 m (undă radio), (*b*) 10 cm (microunde), (*c*) 5890 Å (lungimea galbenă a solidului) şi (*d*) 1 Å (raze X moi). Calculaţi numărul de fotoni care traversează, la distanţa de 10 m de sursă, unitatea de arie normală pe direcţia de propagare, în unitatea de timp.

11.2. Arătaţi că dacă o radiaţie este nepolarizată şi izotropă, $\cos^2\theta$ din [11.35] se poate înlocui prin valoarea sa medie 1/3.

11.3. În paragraful 11.3 coeficienţii Einstein A şi B s-au obţinut pentru tranziţii între două nivele a şi b presupuse a fi nedegenerate. Dacă nivelul a este degenerat de ordinul g_a iar nivelul b este degenerat de ordinul g_b, arătaţi că

$$g_a B_{ba} = g_b B_{ab}, \qquad A_{ab} = \frac{\hbar\omega_{ba}^3}{\pi^2 c^3} B_{ab}.$$

11.4. Calculaţi ratele emisiilor spontane şi stimulate la tranziţiile între nivelele $2p \rightarrow 1s$ ale hidrogenului atomic (linia Lyman α) aflat într-o cavitate la 2000 K. Repetaţi calculul pentru un ion unielectronic cu sarcina nucleară Ze, şi studiaţi dependenţa rezultatului de Z.

11.5. Arătaţi că tăria oscilatorului f_{ka}, definită prin [11.82] respectă regula de sumă

$$\sum_k f_{ka} = 1$$

unde suma se face peste toate nivelele, inclusiv continuul.

11.6. Arătaţi că pentru un nivel iniţial dat, a, al atomului de hidrogen

$$\sum_b \sigma_{ba} - \sum_b{}' \overline{\sigma}_{ba} = 2\pi^2 r_0 c$$

unde σ_{ba} este secţiunea eficace de absorbţie, iar suma $\sum_b$ se face peste toate stările cu $E_b > E_a$, în timp ce σ_{ba} este secţiunea eficace a emisiei stimulate, iar suma $\sum_b'$ se efectuează după toate stările cu $E_b < E_a$. În membrul drept r_0 este raza clasică a electronului $r_0 = e^2/(4\pi\varepsilon_0 mc^2)$.

11.7. Calculaţi timpul natural de înjumătăţire al nivelului 2p al hidrogenului atomic.

11.8. Plecând de la [11.137] faceţi o mediere peste toate direcţiile de polarizare pentru a obţine [11.138].

11.9. Folosiţi principiul balanţei detaliate pentru a lega secţiunea eficace a fotodezintegrării deuteronului prin interacţia dipolar magnetică de secţiunea de absorbţie radiativă a neutronilor de către protoni.

BCU IASI CENTRALA UNIVERSITARA LIBRARY

12 INTERACŢIA SISTEMELOR CUANTICE CU CÂMPURI ELECTRICE ŞI MAGNETICE EXTERNE

S-a arătat, în capitolul precedent, cum se poate folosi mecanica cuantică la calculul ratelor de tranziţie în cazul sistemelor atomice şi nucleare dacă asupra lor acţionează radiaţia electromagnetică externă. Probleme înrudite pot apărea atunci când câmpurile externe sunt câmpuri electrice sau magnetice, probleme ce vor fi discutate în capitolul de faţă.

12.1. Efectul Stark

Începem discuţia noastră prin luarea în considerare a felului în care câmpuri electrice statice afectează nivelele de energie ale atomului. Modificarea corespunzătoare a frecvenţei liniilor spectrale asociate acestor nivele se numeşte *efect Stark*. Ne vom concentra atenţia asupra cazului atomilor unielectronici.

Să considerăm un atom unielectronic într-un câmp electric independent de timp şi care este uniform într-o regiune de dimensiuni cel puţin atomice. Considerăm că nucleul atomic are sarcina Ze şi masă infinită în comparaţie cu masa electronului. Dacă există un câmp de intensitate $\mathscr{E}$ cu direcţia paralelă cu axa z, energia potenţială a unui electron de sarcină $-e$ situat în acest câmp este

$$W = e\mathscr{E}z = -\mathscr{E}D_z \qquad [12.1]$$

unde D_z este componenta z a momentului electric de dipol $\mathbf{D} = -e\mathbf{r}$. Singura diferenţă între relaţia [12.1] şi interacţia între câmpul de radiaţie şi atomul unielectronic, dată aproximativ de expresia [11.13], este aceea că acum luăm în considerare cazul special în care vectorul câmpului electric este orientat de-a lungul axei z şi este independent de timp. Identitatea dintre [11.13] şi [12.1] nu este surprinzătoare deoarece la obţinerea interacţiei cu câmpul de radiaţie am neglijat partea magnetică a interacţiei ce apărea din cel de al doilea termen al expresiei [11.10].

Energia de interacţie, W, dată de [12.1], trebuie adăugată la energia potenţială ce se datoreşte atracţiei coulombiene dintre electroni şi nucleu, care apare în hamiltonianul atomului unielectronic. Efectul acestei energii adiţionale de interacţie asupra nivelelor de energie ale atomului poate fi analizat folosindu-se teoria perturbaţiilor independente de timp, notând $H' = W = e\mathscr{E}z$. Astfel, funcţiile de undă de ordinul zero sunt funcţii de undă de tip hidrogenoid ψ_{nlm} (v. [7.134] şi Tabelul 7.1), iar energiile corespunzătoare de ordinul zero sunt nivelele de energie ale atomului hidrogenoid E_n, date de [7.114] cu $\mu = m$. Vom considera, la început, că $\mathscr{E}$ este suficient de mare ca efectele de

structură fină (vezi secţiunea 8.2) să fie neimportante, lucru ce este corect în cazul intensităţii câmpurilor implicate în mod obişnuit, care sunt de ordinul a 10^7 V·m^{-1}.

Starea fundamentală

Deoarece starea fundamentală $\psi_{1s}(r) \equiv \psi_{100}(r)$ este nedegenerată, rezultă din [8.15] că se obţine corecţia de energie în ordinul întâi

$$E_{100}^{(1)} = e\mathscr{E}\langle\psi_{100}|z|\psi_{100}\rangle = e\mathscr{E}\int|\psi_{100}(r)|^2 z\,\mathrm{d}\mathbf{r} \qquad [12.2]$$

unde supraindicele (0) a fost omis. Să considerăm acum integralele

$$I_{nlm} = \int|\psi_{nlm}(\mathbf{r})|^2 z\,\mathrm{d}\mathbf{r} \qquad [12.3]$$

La schimbarea $\mathbf{r} \to -\mathbf{r}$, avem

$$I_{nlm} = \int|\psi_{nlm}(-\mathbf{r})|^2(-z)\,\mathrm{d}\mathbf{r} \qquad [12.4]$$

Toţi, funcţiile de undă hidrogenoide ψ_{nlm} au paritatea $(-1)^l$

$$\psi_{nlm}(-\mathbf{r}) = (-1)^l\psi_{nlm}(\mathbf{r}) \qquad [12.5]$$

din care vedem că $|\psi_{nlm}(-\mathbf{r})|^2 = |\psi_{nlm}(\mathbf{r})|^2$. Comparând, deci, [12.3] cu [12.4], vedem că $I_{nlm} = -I_{nlm}$, astfel încât $I_{nlm} = 0$. În particular, modificarea în ordinul întâi a energiei, dată de [12.2], se anulează.

Termenul de ordinul al doilea în seria de perturbaţii (vezi [8.28]) este

$$E_{100}^{(2)} = e^2\mathscr{E}^2\sum_{n\neq1}\sum_{l,m}\frac{|\langle\psi_{nlm}|z|\psi_{100}\rangle|^2}{E_1 - E_n} \qquad [12.6]$$

unde sumele se efectuează peste toate valorile discrete ale stărilor proprii hidrogenoide împreună cu o integrare peste spectrul continuu. Deoarece diferenţele de energie $(E_1 - E_n)$ cu $n \geq 2$ sunt întotdeauna negative, iar $E^{(1)}{}_{100} = 0$, energia stării fundamentale este în permanenţă micşorată de interacţia cu câmpul electric.

Efectul Stark *pătratic* [12.6] este foarte mic, fiind de ordinul a $-2{,}5\times10^{-5}$ eV în cazul atomului de hidrogen şi într-un câmp cu intensitatea $\mathscr{E} = 10^8$ Vm^{-1} (vezi Problema 12.1) şi în mod practic este neimportant.

Stările excitate

Să examinăm acum efectul Stark de ordinul întâi pentru prima stare excitată a atomului de hidrogen. Întrucât neglijăm efectele de structură fină, nivelul cu $n = 2$ este degenerat de ordinul patru deoarece toate cele patru funcţii proprii

$$\psi_{200}, \psi_{210}, \psi_{211}, \psi_{21-1} \qquad [12.7]$$

corespund aceleiaşi energii $E_{n=2}$. Rezultă că trebuie să folosim teoria perturbaţiilor în cazul degenerat, iar în principiul trebuie să rezolvăm un sistem de patru ecuaţii liniare omogene (vezi [8.71]). Totuşi, $(-ez)$ este componenta z a operatorului moment electric dipolar şi în paragraful 11.4 am văzut că elementele de matrice de forma $\langle n'l'm'|z|nlm\rangle$ se anulează în afara cazului când $l' = l \pm 1$ şi $m' = m$. Singurele elemente de matrice ne-

nule ale perturbaţiei $H' = e\mathscr{E}z$ între cele patru stări [12.7] sunt cele ce leagă stările 2s(200) cu $2p_0(210)$. Rezultă că ecuaţiile liniare omogene [8.71] se reduc la un sistem de două ecuaţii, pe care le putem scrie ca (vezi [8.77])

$$\begin{aligned} -E_r^{(1)}c_{r1} + H'_{12}c_{r2} &= 0 \\ H'_{21}c_{r1} - E_r^{(1)}c_{r2} &= 0 \end{aligned} \qquad [12.8]$$

unde $r = 1,2$, iar elementul de matrice (real) H'_{12} este dat de:

$$H'_{12} = H'_{21} = e\mathscr{E}\int \psi_{210}(\mathbf{r})\, z\, \psi_{200}(\mathbf{r})\, d\mathbf{r}. \qquad [12.9]$$

Condiţia de existenţă a unei soluţii nenule a ecuaţiilor [12.8] este

$$\begin{vmatrix} -E_r^{(1)} & H'_{12} \\ H'_{21} & -E_r^{(1)} \end{vmatrix} = 0 \qquad [12.10]$$

Cele două soluţii ale ecuaţiei sunt

$$E_r^{(1)} = \pm|H'_{12}|. \qquad [12.11]$$

Pentru a evalua deplasarea de energie $E^{(1)}{}_r = \pm|H'_{12}|$, vom folosi funcţiile de undă hidrogenoide 2s şi $2p_0$ din Cap.7. Deoarece $z = r\cos\theta$, avem

$$\begin{aligned} H'_{12} &= e\mathscr{E}\frac{Z^3}{16\pi a_0^3}\int_0^\infty dr\, r^3\left(\frac{Zr}{a_0}\right)\left(1-\frac{Zr}{2a_0}\right)e^{-Zr/a_0}\int_0^\pi d\theta \sin\theta\cos^2\theta\int_0^{2\pi} d\phi = \\ &= e\mathscr{E}\frac{Z^3}{8a_0^3}\frac{2}{3}\int_0^\infty dr\, r^3\left(\frac{Zr}{a_0}\right)\left(1-\frac{Zr}{2a_0}\right)e^{-Zr/a_0} = -3e\mathscr{E}a_0/Z. \end{aligned} \qquad [12.12]$$

Modificarea energiei este proporţională cu $\mathscr{E}$, încât acest efect este numit efectul Stark *liniar*. Efectul Stark liniar este diferit de zero numai în cazul stărilor degenerate, manifestându-se în cazul stărilor excitate ale atomilor hidrogenoizi. La alţi atomi, atât starea fundamentală, cât şi stările excitate sunt nedegenerate în raport cu numărul cuantic al momentului cinetic orbital, astfel încât poate apărea numai efectul Stark pătratic, care este mult mai slab.

Revenind la sistemul [12.8], se vede că pentru rădăcina superioară $E^{(1)}{}_1 = |H'_{12}|$ avem $c_{11} = -c_{12}$. Funcţia de undă corespunzătoare normată este dată de (v.[8.81] şi [8.86])

$$\chi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{200} - \psi_{210}). \qquad [12.13]$$

A doua rădăcină, $E^{(1)}{}_2 = -|H'_{12}|$, dă $c_{21} = c_{22}$ şi funcţia de undă normată este

$$\chi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{200} + \psi_{210}). \qquad [12.14]$$

Trebuie să subliniem că funcţiile de undă [12.13] şi [12.14] nu sunt funcţii proprii nici pentru paritate nici pentru l^2, şi în acest caz nici paritatea, nici l nu sunt numere cuantice "bune". Pe de altă parte, m este un număr cuantic bun, deoarece H' (şi deci H) comută cu L_z, iar sistemul este invariant la rotaţii în jurul axei z.

În fig.12.1 se arată despicarea nivelului $n = 2$ al atomului de hidrogen datorită efectului Stark liniar. Degenerarea este ridicată parţial de perturbaţia care introduce o direcţie privilegiată în spaţiu, astfel încât invarianţa sistemului la rotaţii este distrusă.

Totuşi, energiile stărilor $2p_{\pm 1}$ (adică 211 şi 21–1) rămân nemodificate. Astfel nivelul se despică simetric în trei subnivele din care unul (ce corespunde lui $m = \pm 1$) este degenerat de ordinul 2.

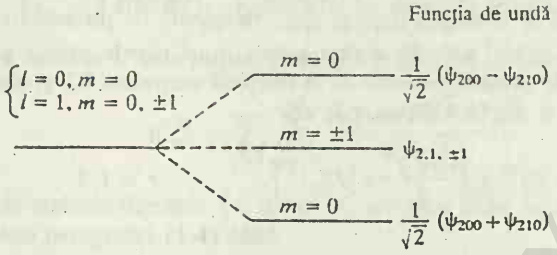


Fig.12.1 Despicarea nivelului degenerat $n = 2$ al atomului de hidrogen în cazul efectului Stark liniar.

Despicarea nivelelor similar se poate trata într-un mod similar. Se poate vedea, de exemplu, că nivelul $n = 3$ se despică în cinci nivele egal distanţate, ca în fig.12.2. Pe figură sunt indicate şi posibilele tranziţii dipolar electrice între nivelele $n = 2$ şi $n = 3$ în prezenţa unui câmp electric extern. Regulile de selecţie pentru numărul cuantic magnetic m sunt $\Delta m = 0, \pm 1$. Se zice că tranziţiile $\Delta m = 0$ corespund componentelor π, iar $\Delta m = \pm 1$ componentelor σ.

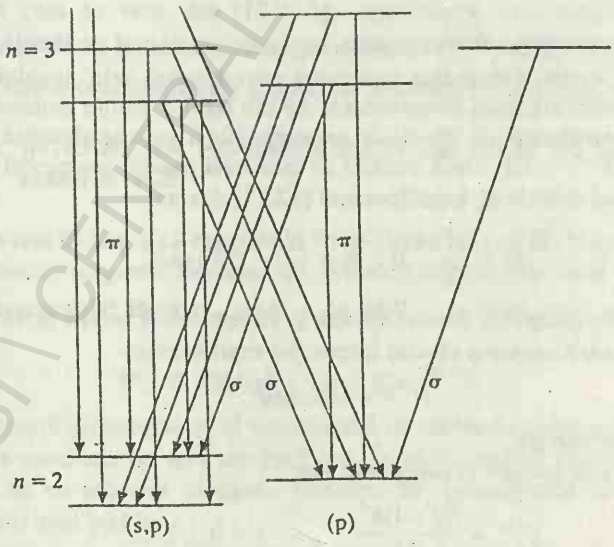


Fig.12.2 Despicarea nivelelor $n = 2$ şi $n = 3$ ale atomului de hidrogen în cazul efectului Stark liniar. Sunt prezentate diferite tranziţii dipolar electrice posibile; cele cu $\Delta m = 0$ se numesc linii π, iar cele cu $\Delta m = \pm 1$, linii σ.

BCU IASI | CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Până acum am presupus că intensitatea câmpului electric extern $\mathscr{E}$ este suficient de mare pentru a neglija efectele de structură fină. Să considerăm acum cazul opus, în care $\mathscr{E}$ este slab. Stările neperturbate nu mai pot fi considerate degenerate, dar apare o simplificare datorită faptului că despicările datorate efectelor de structură fină sunt foarte mici, iar nivelele sunt cvasidegenerate. Ca un exemplu simplu, să considerăm perturbaţia Stark a nivelelor atomului de hidrogen $2s_{1/2}$ şi $2p_{3/2}$, despicate de interacţiile de structură fină cu mărimea $\Delta E \cong 4{,}5\times10^{-5}$ eV. Să notăm aceste două nivele prin 1 şi 2. Folosind discuţia privitoare la stările cvasidegenerate de la sfârşitul secţiunea 8.2 şi observând că în cazul de faţă $H'_{11} = H'_{22} = 0$, din [8.129] se vede că

$$E_r = E^{(0)} \pm \left\{ \frac{(\Delta E)^2}{4} + \left| H'_{12} \right|^2 \right\}^{1/2} \qquad r = 1, 2 \qquad [12.15]$$

unde $E^{(0)} = E_{n=2}$, $\lambda = 1$ iar .

$$H'_{12} = e\mathscr{E} \left\langle 2s_{1/2} \left| z \right| 2p_{3/2} \right\rangle . \qquad [12.16]$$

Despicarea între nivelele $2s_{1/2}$ şi $2p_{3/2}$ înainte de aplicarea câmpului extern este ΔE. Când ignorăm structura fină, iar $\Delta E = 0$, deplasarea în energie $(E_r - E^{(0)})$ depinde *liniar* de $\mathscr{E}$. Totuşi, dacă $(\Delta E)^2$ nu este foarte mic în comparaţie cu $|H'_{12}|^2$, diferenţa $(E_2 - E^{(0)})$ este funcţie de $\mathscr{E}^2$, dată de $\pm[\,(\Delta E)^2/4 + e^2 |\langle 2s_{1/2} | z | 2p_{3/2} \rangle|^2 \mathscr{E}^2]^{1/2}$.

Efectul Stark şi rotorul rigid

Am văzut în Cap.6 că mişcarea de rotaţie a unei molecule biatomice poate fi descrisă de hamiltonianul

$$H = \frac{\mathbf{L}^2}{2I} \qquad [12.17]$$

unde L este operatorul momentului cinetic, iar I este momentul de inerţie al moleculei în raport cu axa de rotaţie. Orientarea moleculei este descrisă prin unghiurile (θ, ϕ), care sunt unghiurile polare ale liniei internucleare AB din fig.6.4. Multe molecule biatomice au moment electric permanent de dipol, de exemplu NaCl ce este descrisă în special prin configuraţia ionică $Na^+ - Cl^-$. Dacă o astfel de moleculă posedă momentul electric dipolar D, atunci în câmpul electric $\mathcal{E}$, hamiltonianul [12.17] devine

$$H = \frac{\mathbf{L}^2}{2I} - \mathbf{D} \cdot \mathcal{E} = \frac{\mathbf{L}^2}{2I} - D\mathscr{E}\cos\theta \qquad [12.18]$$

unde am considerat câmpul $\mathcal{E}$ paralel cu axa z. Putem folosi teoria perturbaţiei independente de timp pentru a examina efectul interacţiei suplimentare

$$H' = -D\mathscr{E}\cos\theta \qquad [12.19]$$

asupra nivelelor de energie.

Nivelele de energie neperturbate sunt

$$E_l^{(0)} = \frac{l(l+1)\hbar^2}{2I}; \qquad l = 0, 1, 2 \ldots \qquad [12.20]$$

şi corespund funcţiilor de undă de ordinul zero

$$\psi_{lm}^{(0)}(\theta, \phi) = Y_{lm}(\theta, \phi). \qquad [12.21]$$

Se observă că nivelele de energie [12.20] sunt degenerate în raport cu m. Totuşi, deoarece atât H_0 , cât şi H comută cu L_z, putem aplica teoria perturbaţiilor nedegenerate.

Corecţia de ordinul întâi la $E_l^{(0)}$ este

$$E_{lm}^{(1)} = \int_0^{\pi} \sin\theta \, d\theta \int_0^{2\pi} Y_{lm}^*(\theta,\phi) H' Y_{lm}(\theta,\phi) \, d\phi \equiv \langle l,m | H' | l,m \rangle \qquad [12.22]$$

şi se anulează întrucât H' este impar. Corecţia de ordinul al doilea este

$$E_{lm}^{(2)} = \sum_{l' \neq l} \sum_{m'=-l'}^{+l'} \frac{|\langle l,m|H'|l',m'\rangle|^2}{E_l - E_{l'}}. \qquad [12.23]$$

Elementele de matrice dipolare $\langle l, m \mid H' \mid l', m' \rangle$ sunt nule, cu excepţia cazurilor $m = m'$ şi $l' = l \pm 1$ (vezi paragraful 11.4) dând

$$E_{lm}^{(2)} = \frac{D^2 \mathscr{E}^2 I}{\hbar^2} \left\{ - \frac{|\langle l,m|\cos\theta|l+1,m\rangle|^2}{l+1} + \frac{|\langle l,m|\cos\theta|l-1,m\rangle|^2}{l} \right\}. \qquad [12.24]$$

De remarcat că pentru $l = 0$ trebuie să avem $l' = 1$, şi al doilea termen din paranteze nu mai apare. Evaluând elementele de matrice, expresia generală pentru $E_l^{(2)}$ este (vezi Problema 12.3)

$$E_{lm}^{(2)} = \frac{D^2 \mathscr{E}^2 I}{\hbar^2} \frac{l(l+1) - 3m^2}{l(l+1)(2l-1)(2l+3)}, \qquad l \neq 0 \qquad [12.25a]$$

$$= -\frac{D^2 \mathscr{E}^2 I}{\hbar^2}, \qquad l = 0. \qquad [12.25b]$$

După cum se vede din [12.25.*a*], degenerarea este ridicată numai parţial. Într-adevăr, pentru $l \neq 0$ nivelele de energie corectate $E_l^{(0)} + E_{lm}^{(2)}$ depind numai de l şi m^2, astfel încât stările care diferă prin semnul lui m corespund aceleiaşi energii.

12.2. INTERACŢIA PARTICULELOR CU SPIN 1/2 CU CÂMPURILE MAGNETICE

Am văzut în Cap.1 că experienţa Stern-Gerlach a pus în evidenţă faptul că electronii au un moment magnetic intrinsec $\mathscr{M}_s$, proporţional cu momentul cinetic de spin **S**. În termenii magnetonului Bohr μ_B, unde $\mu_B = e\hbar/2m$, m fiind masa electronului, avem (vezi [1.93])

$$\mathscr{M}_s = -g_s \mu_B \mathbf{S} / \hbar = -g_s \mu_B \hat{\boldsymbol{\sigma}} / 2 \qquad [12.26]$$

unde g_s este *factorul giromagnetic* al electronului cu valoarea aproximativă [1] $g_s = 2$, iar $(\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$ sunt matricele de spin ale lui Pauli. În mod similar, alte particule cu spinul diferit de zero au un moment magnetic intrinsec $\mathscr{M}_s$ proporţional cu spinul lor **S**. De exemplu, în cazul unui proton

$$\mathscr{M}_s = g_p \mu_N \hat{\boldsymbol{\sigma}} / 2 \qquad [12.27]$$

[1] Valoarea $g_s = 2$ este cea precisă de teoria relativistă a lui Dirac asupra electronuui şi este în concordanţă foarte bună cu valoarea experimentală g_s = 2,002319314. Corecţiile la rezultatul lui Dirac, g_s = 2, provin din electrodinamica cuantică.

unde $g_p = 5{,}5883$ este factorul giromagnetic (sau factorul g) al protonului p, iar μ_N este magnetonul nuclear definit prin

$$\mu_N = \frac{e\hbar}{2M_p}, \qquad [12.28]$$

M_p fiind masa protonului. Momentul magnetic al protonului este paralel cu spinul său. Prin contrast, la neutron (ca şi la electron) momentul magnetic este antiparalel spinului său şi

$$\mathcal{M}_s = g_n \mu_N \hat{\sigma} / 2 \qquad [12.29]$$

unde $g_n = -3{,}8263$ este factorul g al neutronului.

Câmpuri slabe

În paragraful 1.5 energia unui sistem, caracterizat de un moment magnetic $\mathcal{M}$, în interacţie cu un câmp magnetic $\mathcal{B}$ a fost exprimată prin

$$W = -\mathcal{M} \cdot \mathcal{B}. \qquad [12.30]$$

În cazul câmpurilor magnetice slabe această aproximaţie este bună, dar ea nu mai este corectă în cazul câmpurilor tari şi vom obţine mai jos expresia exactă (dar tot nerelativistă) a ecuaţiei Schrödinger în acest caz.

Particula de spin 1/2 într-un câmp magnetic uniform

Să considerăm acum interacţia cu un câmp magnetic, a unei particule de spin 1/2, considerând că nu mai este nici o altă interacţie, iar particula este în repaus. Atunci, energia de interacţie cu câmpul magnetic (şi,astfel, hamiltonianul) este dată de

$$H = -\mathcal{M}_s \cdot \mathcal{B} = \gamma \mathcal{B} \cdot \hat{\sigma} \qquad [12.31]$$

unde γ este o constantă. În particular, γ este egal cu $g_s\mu_B/2 \approx \mu_B$ în cazul unui electron, $-g_p\mu_p/2$ pentru un proton şi $-g_n\mu_N/2$ pentru un neutron. Considerând câmpul constant şi orientat în direcţia z, $\mathcal{B} = \mathcal{B}\hat{z}$, hamiltonianul este

$$H = \gamma \mathcal{B} \sigma_z \qquad [12.32]$$

iar ecuaţia Schrödinger independentă de timp este

$$\gamma \mathcal{B} \sigma_z \chi = E\chi. \qquad [12.33]$$

Deoarece valorile proprii ale lui $S_z = (\hbar/2)\sigma_z$ sunt $m_s\hbar$, cu $m_s = \pm 1/2$, valorile proprii ale energiei sunt

$$E_{m_s} = 2\gamma \mathcal{B} m_s, \qquad m_s = \pm 1/2 \qquad [12.34]$$

vectorii proprii fiind funcţiile de bază α şi β pentru spinul 1/2, date de [6.230].

Ecuaţia Schrödinger dependentă de timp

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = H\Psi \qquad [12.35]$$

admite atunci cele două soluţii staţionare $\Psi_{ms}(t)$ şi anume

$$\Psi_{1/2}(t) = \alpha e^{-i\omega t/2}, \qquad \Psi_{-1/2}(t) = \beta e^{i\omega t/2} \qquad [12.36]$$

unde $\omega = 2\gamma\,\mathcal{B}/\hbar$. Soluţia generală a lui [12.35] este atunci

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\Psi(t) = c_1\alpha\, e^{-i\omega t/2} + c_2\beta\, e^{i\omega t/2} = \begin{pmatrix} c_1\, e^{-i\omega t/2} \\ c_2\, e^{i\omega t/2} \end{pmatrix} \qquad [12.37]$$

unde c_1 şi c_2 sunt constante. Dacă $\Psi(t)$ este normată la unitate,

$$|c_1|^2 + |c_2|^2 = 1. \qquad [12.38]$$

Să considerăm câteva cazuri particulare corespunzătoare diferitelor condiţii iniţiale la $t = 0$.

1. Dacă sistemul este într-o stare proprie a lui S_z la $t = 0$, corespunzând valorii proprii $+\hbar/2$, atunci $c_1 = 1$ şi $c_2 = 0$, iar sistemul rămâne în acea stare la orice t. În acelaşi mod, dacă la $t = 0$ sistemul este în starea proprie a lui S_z ce corespunde valorii proprii $-\hbar/2$, atunci $c_1 = 0$, $c_2 = 1$ şi sistemul rămâne în acea stare la orice t.
2. O situaţie diferită apare dacă, la $t = 0$, sistemul este într-o stare proprie a lui S_x. Folosind reprezentarea [6.228], este uşor de verificat că vectorii proprii normaţi ai lui S_x, ce corespund valorilor proprii $+\hbar/2$, respectiv $-\hbar/2$, sunt daţi de

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha + \beta) = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}, \qquad \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha - \beta) = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}. \qquad [12.39]$$

Rezultă că funcţia de undă [12.37] este un vector propriu al lui S_x la $t = 0$ şi corespunde valorii proprii $\hbar/2$, numai cu condiţia $c_1 = c_2$. Pentru a satisface condiţia de normare [12.38] putem pune $c_1 = c_2 = 2^{-1/2}$, încât funcţia de undă [12.37] devine

$$\Psi(t) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\, e^{-i\omega t/2} + \beta\, e^{i\omega t/2}). \qquad [12.40]$$

Observăm că sistemul va fi din nou într-o stare proprie a lui S_x cu valoarea proprie $\hbar/2$ la momentele ulterioare $t = 2n\pi/\omega$, unde $n = 1,2,3,...$, şi va fi o stare proprie a lui S_x cu valoarea proprie $-\hbar/2$ la momentele $t = (2n-1)\pi/\omega$. Valoarea medie a lui S_x în starea reprezentată prin funcţia de undă [12.40] este

$$\begin{aligned} \langle S_x \rangle &= \frac{1}{2}(\alpha\, e^{-i\omega t/2} + \beta\, e^{i\omega t/2})^{\dagger} S_x (\alpha\, e^{-i\omega t/2} + \beta\, e^{i\omega t/2}) = \\ &= \frac{\hbar}{4}(\alpha^{\dagger} e^{i\omega t/2} + \beta^{\dagger} e^{-i\omega t/2})(\beta\, e^{-i\omega t/2} + \alpha\, e^{i\omega t/2}) = \\ &= \frac{\hbar}{2}\cos\omega t \quad . \end{aligned} \qquad [12.41]$$

unde ne-am folosit de [6.214] şi [6.231].

Deoarece vectorii proprii normaţi ai lui S_y, ce corespund valorilor proprii $+\hbar/2$ şi $-\hbar/2$, sunt daţi de

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha + i\beta) = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 1 \\ i \end{pmatrix}, \qquad \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha - i\beta) = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 1 \\ -i \end{pmatrix} \qquad [12.42]$$

funcţia de undă [12.40] va fi o funcţie proprie a lui S_y, cu valoarea proprie $+\hbar/2$ la momentele $t = (4n+1)\pi/2\omega$ şi cu valoarea proprie $-\hbar/2$ la momentele $(4n+3)\pi/2\omega$, cu $n = 0,1,2,...$. Folosind [6.214] şi [6.231], valoarea medie a lui S_y în starea [12.40] este

$$\langle S_y \rangle = \frac{1}{2}(\alpha e^{-i\omega t/2} + \beta e^{i\omega t/2})^\dagger S_y (\alpha e^{-i\omega t/2} + \beta e^{i\omega t/2}) =$$

$$= \frac{\hbar}{4}(\alpha^\dagger e^{i\omega t/2} + \beta^\dagger e^{-i\omega t/2})(i\beta e^{-i\omega t/2} + i\alpha e^{i\omega t/2}) = \qquad [12.43]$$

$$= \frac{\hbar}{2}\sin\omega t\,.$$

E uşor de verificat că $\langle S_z \rangle = 0$, adică valoarea medie a spinului **S** în starea [12.40] precesează în jurul direcţiei câmpului (direcţia axei z) în planul *xy* cu frecvenţa unghiulară $\omega = 2\gamma\mathcal{B}/\hbar$. În acest plan, componenta spinului pe direcţia ce face un unghi ϕ cu axa *x* este

$$S_\phi = S_x \cos\phi + S_y \sin\phi\,. \qquad [12.44]$$

Folosindu-ne de reprezentarea explicită [6.228] a lui S_x şi S_y, este uşor de verificat că funcţia de undă [12.40] este o funcţie proprie pentru S_ϕ, cu valoarea proprie $\hbar/2$, când $\phi = \omega t$. Putem spune (în sensul mai puţin riguros discutat în secţiunea 6.8) că spinul se "orientează" în direcţia ϕ, când $t = \phi/\omega$.

Câmpuri intense

Am prezentat în Cap.5, ecuaţia [5.207] operatorul hamiltonian pentru o particulă fără spin de sarcină *q* ce se mişcă într-un câmp electromagnetic descris de potenţialul vector $\mathbf{A}(\mathbf{r},t)$ şi potenţialul scalar $\phi(\mathbf{r},t)$. El este

$$H = \frac{1}{2m}\mathbf{p}^2 - \frac{q}{2m}(\mathbf{A}\cdot\mathbf{p} + \mathbf{p}\cdot\mathbf{A}) + \frac{q^2}{2m}\mathbf{A}^2 + q\phi\,. \qquad [12.45]$$

În reprezentarea poziţiei, **p** este operatorul $\mathbf{p} = -i\hbar\nabla$, iar ecuaţia Schrödinger este

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\mathbf{r},t) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + i\hbar\frac{q}{2m}(\mathbf{A}\cdot\nabla + \nabla\cdot\mathbf{A}) + \frac{q^2}{2m}\mathbf{A}^2 + q\phi\right)\Psi(\mathbf{r},t)\,. \qquad [12.46]$$

Pasul următor constă în determinarea potenţialelor **A** şi ϕ pentru o situaţie dată, specificată în funcţie de vectorii de câmp electric şi magnetic $\mathcal{E}$ şi $\mathcal{B}$. Avem (vezi Duffin 1968 şi Jackson 1975)

$$\mathcal{E}(\mathbf{r},t) = -\nabla\phi(\mathbf{r},t) - \frac{\partial}{\partial t}\mathbf{A}(\mathbf{r},t) \qquad [12.47a]$$

$$\mathcal{B}(\mathbf{r},t) = \nabla\times\mathbf{A}(\mathbf{r},t) \qquad [12.47b]$$

Potenţialele nu sunt complet definite de [12.47]. În particular, $\mathcal{E}$ şi $\mathcal{B}$ nu sunt modificaţi de substituţia $\mathbf{A} \to \mathbf{A}+\nabla\chi$, $\phi \to \phi - \partial\chi/\partial t$, unde $\chi(\mathbf{r},t)$ este un câmp scalar arbitrar. Această proprietate - *invarianţa la etalonare* - permite impunerea unei condiţii asupra lui **A**, pe care o vom alege sub forma

$$\nabla\cdot\mathbf{A} = 0\,. \qquad [12.48]$$

Când **A** satisface această condiţie, se spune că folosim *etalonarea coulombiană*. Merită să notăm că ecuaţia Schrödinger şi funcţiile de undă care descriu aceeaşi stare, dar au fost obţinute folosind condiţii de etalonare diferite, nu sunt identice (v. Problema 12.4). Mări-

BUCUREŞTI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

mile măsurabile calculate cu diferite etalonări, cum ar fi valorile medii sau probabilităţile de tranziţie, sunt desigur aceleaşi.

Dacă folosim etalonarea coulombiană [12.48], ecuaţia Schrödinger [12.46] se reduce la

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\Psi(\mathbf{r},t) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + i\hbar\frac{q}{m}\mathbf{A}\cdot\nabla + \frac{q^2}{2m}\mathbf{A}^2 + q\phi\right)\Psi(\mathbf{r},t). \qquad [12.49]$$

unde am folosit şirul de egalităţi

$$\nabla\cdot(\mathbf{A}\Psi) = \mathbf{A}\cdot(\nabla\Psi) + (\nabla\cdot\mathbf{A})\Psi = \mathbf{A}\cdot(\nabla\Psi) \qquad [12.50]$$

deoarece $\nabla\cdot\mathbf{A} = 0$.

Câmpuri magnetice constante şi uniforme

Dacă $\mathscr{E} = 0$, iar câmpul magnetic $\mathscr{B}$ este constant şi uniform, potenţialul vector A se poate scrie astfel

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2}(\mathscr{B}\times\mathbf{r}) \qquad [12.51a]$$

iar potenţialul scalar ϕ se anulează

$$\phi = 0. \qquad [12.51b]$$

Aceste expresii satisfac atât ecuaţiile [12.47], cât şi condiţia de etalonare [12.48]. Termenul liniar în A din ecuaţia Schrödinger [12.49] este

$$i\hbar\frac{q}{m}\mathbf{A}\cdot\nabla = \frac{i\hbar q}{2m}(\mathscr{B}\times\mathbf{r})\cdot\nabla = \frac{i\hbar q}{2m}\mathscr{B}\cdot(\mathbf{r}\times\nabla) = -\frac{q}{2m}\mathscr{B}\cdot\mathbf{L} \qquad [12.52]$$

unde $\mathbf{L} = \mathbf{r}\times\mathbf{p} = -i\hbar(\mathbf{r}\times\nabla)$ este operatorul moment cinetic orbital al particulei. Termenul pătratic în A care apare în [12.49] se poate scrie în felul următor

$$\frac{q^2}{2m}\mathbf{A}^2 = \frac{q^2}{8m}(\mathscr{B}\times\mathbf{r})^2 = \frac{q^2}{8m}[\mathscr{B}^2r^2 - (\mathscr{B}\cdot\mathbf{r})^2]. \qquad [12.53]$$

Acum, putem estima mărimea relativă a celor doi termeni [12.52] şi [12.53]. Considerând că dimensiunile sistemului atomic sunt de ordinul lui d, termenul pătratic de ordinul $q^2d^2\mathscr{B}^2/8m$, în timp ce dacă ne ocupăm de stări cu valori mici ale momentului cinetic ($\approx\hbar$) termenul liniar este aproximativ $-q\hbar\mathscr{B}/2m$. Valoarea raportului dintre termenul pătratic şi cel liniar este atunci $|qd^2\mathscr{B}/4\hbar|$. Dacă particula este un electron, $q = -e$. În plus, dacă regiunea în discuţie este de ordinul dimensiunilor atomice, astfel încât $d \cong a_0$ (prima rază Bohr), atunci acest raport este

$$\frac{ea_0^2\mathscr{B}}{4\hbar} \cong \mathscr{B}\times 10^{-6} \qquad [12.54]$$

unde $\mathscr{B}$ este exprimat în tesla (T). În laborator, cele mai intense câmpuri constante obţinute în mod obişnuit nu depăşesc câteva zeci de tesla, deşi, pentru intervale de timp foarte scurte, se pot obţine câmpuri de ordinul a 10^3 T. Chiar şi pentru aceste câmpuri termenul pătratic este neglijabil. Totuşi, se crede că în anumite situaţii întâlnite în astrofizică pot exista câmpuri foarte intense. De exemplu, în stelele neutronice, intensitatea câmpului la suprafaţă poate depăşi 10^8 T, iar în aceste cazuri termenul pătratic nu mai poate fi neglijat.

Termenul liniar [12.52] este de forma [12.30] deoarece, cum s-a văzut în Cap.1, momentul magnetic al particulei de sarcină q, datorat mişcării sale orbitale este $\mathcal{M}_L = qL/2m$. După cum s-a prezentat anterior în acest capitol, în cazul particulei de spin diferit de zero apare o contribuţie suplimentară la momentul magnetic, proporţională cu operatorul de spin S. În cazul unui electron în mişcare, operatorul moment magnetic total $\mathcal{M}$ va fi

$$\mathcal{M} = \mathcal{M}_L + \mathcal{M}_s = -\frac{\mu_B}{\hbar}(\mathbf{L} + 2\mathbf{S}) \qquad [12.55]$$

unde s-a considerat $g_s = 2$. Rezultă că termenul liniar din [12.49] devine $-\mathcal{M} \cdot \mathcal{B}$. Folosind această expresie împreună cu [12.53], ecuaţia Schrödinger independentă de timp pentru electronul liber într-un câmp magnetic uniform intens este

$$H\psi(\mathbf{r},\sigma) \equiv \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \mathcal{M}\cdot\mathcal{B} + \frac{e^2}{8m}(\mathcal{B}^2 r^2 - (\mathcal{B}\cdot\mathbf{r})^2\right]\psi(\mathbf{r},\sigma) = E\psi(\mathbf{r},\sigma) \qquad [12.56]$$

unde funcţia de undă $\psi(\mathbf{r},\sigma)$ depinde atât de variabilele spaţiale, cât şi de cele de spin. Considerând $\mathcal{B}$ în direcţia z, hamiltonianul H din [12.56] se poate scrie astfel

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \frac{\mu_B}{\hbar}(L_z + 2S_z)\mathcal{B} + \frac{e^2}{8m}(x^2 + y^2)\mathcal{B}^2 . \qquad [12.57]$$

Pentru a obţine valorile proprii ale energiei E să observăm întâi că hamiltonianul H comută cu operatorii L_z, S_z şi $p_z = -i\hbar\partial/\partial z$. Fiecare dintre aceste observabile este o constantă a mişcării şi se pot găsi funcţii proprii simultane pentru H, L_z, S_z şi p_z. Fie acestea din urmă $\psi_q(\mathbf{r}, \sigma)$, unde indicele q desemnează numerele cuantice corespunzătoare. Astfel, avem

$$H\psi_q(\mathbf{r},\sigma) = E\psi_q(\mathbf{r},\sigma), \qquad [12.58]$$

$$L_z\psi_q(\mathbf{r},\sigma) = m_l\hbar\psi_q(\mathbf{r},\sigma), \quad m_l = 0, \pm1, \pm2, \ldots, \qquad [12.59]$$

$$S_z\psi_q(\mathbf{r},\sigma) = m_s\hbar\psi_q(\mathbf{r},\sigma), \quad m_s = \pm 1/2, \qquad [12.60]$$

şi

$$p_z\psi_q(\mathbf{r},\sigma) = k\hbar\psi_q(\mathbf{r},\sigma), \quad -\infty < k < \infty, \qquad [12.61]$$

astfel încât indicele q reprezintă în mod colectiv setul $\{E, m_l, m_s, k\}$. Folosind [12.57] şi [12.59] - [12.61] putem scrie ecuaţia Schrödinger [12.58] sub forma

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}\right) + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \mu_B(m_l + 2m_s)\mathcal{B} + \frac{e2}{8m}(x^2 + y^2)\mathcal{B}^2\right]\psi_q(\mathbf{r},\sigma) = E\psi_q(\mathbf{r},\sigma). \qquad [12.62]$$

Deoarece $\psi_q(\mathbf{r}, \sigma)$ satisface [12.60] şi [12.61], ea trebuie să fie de forma

$$\psi_q(\mathbf{r},\sigma) = \phi_q(x,y)\exp(ikz) \times \begin{cases} \alpha, & m_s = 1/2 \\ \beta, & m_s = -1/2 \end{cases} \qquad [12.63]$$

ceea ce arată că electronul se mişcă liber în direcţia z, funcţia de undă de spin α corespunzând lui $m_s = 1/2$ ("spinul sus"), iar β lui $m_s = -1/2$ ("spinul jos"). Combinând [12.62] cu [12.63], găsim că funcţia de undă $\phi_q(x,y)$ satisface ecuaţia

$$H_{xy}\phi_q(x,y) \equiv \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}\right)+\frac{1}{2}m\omega_L^2(x^2+y^2)\right]\phi_q(x,y) = E'\phi_q(x,y) \quad [12.64]$$

unde $\omega_L = (\mu_B/\hbar)\,\mathcal{B}$ este frecvenţa unghiulară Larmor [1.90], iar

$$E = E' + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \hbar\omega_L(m_l + 2m_s). \quad [12.65]$$

Relaţia [12.64] este ecuaţia Schrödinger a oscilatorului armonic bidimensional. Valorile proprii ale energiei E' sunt atunci date de (v. Problema 7.20)

$$\begin{aligned} E' &= (n_x + n_y + 1)\hbar\omega_L\,, \quad n_x = 0,1,2,\ldots \quad n_y = 0,1,2,\ldots \\ &= (n+1)\hbar\omega_L \qquad\qquad n = n_x + n_y = 0,1,2,\ldots \end{aligned} \quad [12.66]$$

şi se vede clar din [12.64] că funcţiile proprii $\phi_q(x, y)$ nu depind de numerele cuantice m_s şi k. Ele pot, de fapt, să fie descrise de numerele cuantice n_x şi n_y sau în mod alternativ de n şi m_l. Folosind [12.66], valorile proprii ale energiei [12.65] electronului într-un câmp magnetic static devin

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \hbar\omega_L(n + m_l + 2m_s + 1). \quad [12.67]$$

Cum în acest caz potenţialul scalar ϕ este zero (vezi [12.51b]), hamiltonianul [12.45] se poate scrie ca un pătrat, $H = (\mathbf{p} - q\mathbf{A})^2 / 2m$. Rezultă că valorile proprii ale lui E trebuie să fie pozitive sau zero, iar această condiţie trebuie să se realizeze în particular şi pentru $k = 0$ şi $m_s = -1/2$. Atunci

$$n + m_l \geq 0. \quad [12.68]$$

Hamiltonianul oscilatorului bidimensional, H_{xy}, este invariant la reflexia $x \to -x$ şi $y \to -y$ (v.[12.64]), din care deducem că funcţiile $\phi_q(x,y)$ trebuie să fie stări proprii ale operatorului de reflexie

$$\phi_q(-x,-y) = \pm\phi_q(x,y). \quad [12.69]$$

O privire asupra funcţiilor de undă ale oscilatorului bidimensional (v.Problema 12.9) arată că ϕ_q este pară când numărul cuantic n este par şi este impară când n este impar. Dar, $\phi_q(x,y)$ se poate exprima şi în funcţie de coordonatele polare ρ şi ϕ unde $x = \rho\cos\phi$, $y = \rho\sin\phi$. Deoarece ϕ_q este o funcţie proprie a lui L_z ce aparţine valorii proprii $m_l\hbar$, ea trebuie să fie de forma $\phi_q = f(\rho)\exp(im_l\phi)$. La operaţia de reflexie $x \to -x$, $y \to -y$ vedem că $\rho \to \rho$, iar $\phi \to \phi+\pi$. Astfel ϕ_q este pară când m_l este par şi impară când m_l este impar, astfel încât sau n şi m_l sunt simultan pare, sau n şi m_l sunt simultan impare. Combinând acest fapt cu [12.68], vedem că $n+m_l$ este par şi

$$n + m_l = 2r\,, \qquad r = 0,1,2,\ldots \quad [12.70]$$

În final, valorile proprii ale energiei sunt

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \hbar\omega_L(2r + 2m_s + 1)\,, \quad r = 0,1,2,\ldots, \quad m_s = \pm 1/2. \quad [12.71]$$

Primul termen din membrul drept reprezintă energia cinetică a mişcării uniforme paralelă cu axa z. Pentru valori ale lui k şi m_s date, nivelele de energie discrete notate prin numerele cuantice r se numesc *nivele Landau*.

BUCUREŞTI BIBLIOTECA UNIVERSITARĂ

12.3. Atomi unielectronici în câmpuri magnetice externe

Despicarea liniilor spectrale ale atomilor într-un câmp magnetic extern a fost observată pentru prima dată de P. Zeeman în 1896. Câmpurile ce se întâlnesc în laborator nu sunt suficient de intense pentru ca termenul pătratic în $\mathscr{B}$ să fie important, iar în mod uzual sunt atât de slabe, încât interacţia magnetică este mai mică sau comparabilă cu interacţia spin-orbită, care a fost discutată în secţiunea 8.2. Luând în considerare interacţia spin-orbită, dar neglijând termenii pătratici în $\mathscr{B}$, obţinem următorul hamiltonian al unui atom unielectronic într-un câmp magnetic constant şi uniform orientat paralel cu axa z

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r} + \frac{\mu_B}{\hbar}(L_z + 2S_z)\mathscr{B} + \xi(r)\mathbf{L}\cdot\mathbf{S} \qquad [12.72]$$

unde expresia lui $\xi(r)$ este dată de [8.103].

Se pot distinge trei cazuri: (*a*) efectul Zeeman în câmp intens, în care termenul magnetic este suficient de mare, încât să se neglijeze termenul spin-orbită; (*b*) efectul Paschen-Back, în care câmpul magnetic este încă intens dar interacţia spin-orbită nu este neglijabilă şi se poate trata ca o perturbaţie; iar (*c*) efectul Zeeman în câmp slab (efectul Zeeman anomal), în care interacţia spin-orbită este mult mai mare decât termenul magnetic care este tratat ca o perturbaţie.

Efectul Zeeman în câmp intens

În acest caz omitem din hamiltonian termenul $\mathbf{L}\cdot\mathbf{S}$. În această aproximaţie H comută cu $\mathbf{L}^2$, $\mathbf{S}^2$, L_z şi S_z astfel încât acestea sunt constante ale mişcării iar l, s, m_l şi m_s sunt "numere cuantice bune". Dacă E_n sunt energiile hidrogenoide [7.114] în absenţa câmpului, energiile proprii în cazul $\mathscr{B} \neq 0$ sunt (cu $m_s = \pm 1/2$, $m_l = -l, -l+1, \ldots, +l$)

$$E_{nm_lm_s} = E_n + \mu_B(m_l + 2m_s)\mathscr{B}. \qquad [12.73]$$

Introducerea câmpului magnetic nu ridică degenerarea nivelelor hidrogenoide în raport cu l, dar ridică parţial degenerarea în raport cu m_l şi m_s, despicând în termeni echidistanţi fiecare nivel cu n şi l daţi. Folosind regulile de selecţie $\Delta m_l = 0, \pm 1$ şi $\Delta m_s = 0$, o linie spectrală în cazul tranziţiei $n' \rightarrow n$ este despicată în trei componente. Linia corespunzătoare lui $\Delta m_l = 0$, cu frecvenţa $\nu_{nn'} = (E_{n'} - E_n)/h$ se numeşte linia π, în timp ce liniile ce corespund la $\Delta m_l = \pm 1$ se numesc linii σ şi au frecvenţele

$$\nu^{\pm}_{nn'} = \nu_{nn'} \pm \nu_L \qquad [12.74]$$

unde $\nu_L = \mu_B \mathscr{B}/h$ este frecvenţa Larmor.Se spune că aceste trei linii formează un *triplet Lorentz*.

Efectul Paschen-Back

Considerând funcţiile de undă din cazul câmpului intens ca funcţii neperturbate, iar termenul $\xi(r)\,\mathbf{L}\cdot\mathbf{S}$ ca perturbaţie şi folosind teoria perturbaţiilor în ordinul întâi, energiile $E_{nlm_lm_s}$ ale nivelelor perturbate sunt

$$E_{nlm_lm_s} = E_{nm_lm_s} + \langle lsm_lm_s|\xi(r)\mathbf{L}\cdot\mathbf{S}|lsm_lm_s\rangle \qquad [12.75]$$

unde $E_{nm_lm_s}$ este dată în [12.73], $s = 1/2$ şi s-a folosit notaţia Dirac pentru a indica faptul că funcţiile neperturbate sunt funcţii proprii pentru L^2, S^2, L_z şi S_z. Deoarece valorile medii ale lui L_x şi L_y într-o stare proprie a lui L_z sunt zero, putem înlocui L·S prin L_zS_z pentru a obţine

$$E_{nlm_lm_s} = E_{nm_lm_s} + \lambda_{nl} m_l m_s \qquad [12.76]$$

unde

$$\lambda_{nl} = \hbar^2 \int_0^\infty r^2 [R_{nl}(r)]^2 \xi(r)\, dr \qquad [12.77]$$

iar $R_{nl}(r)$ este funcţia de undă radială hidrogenoidă.

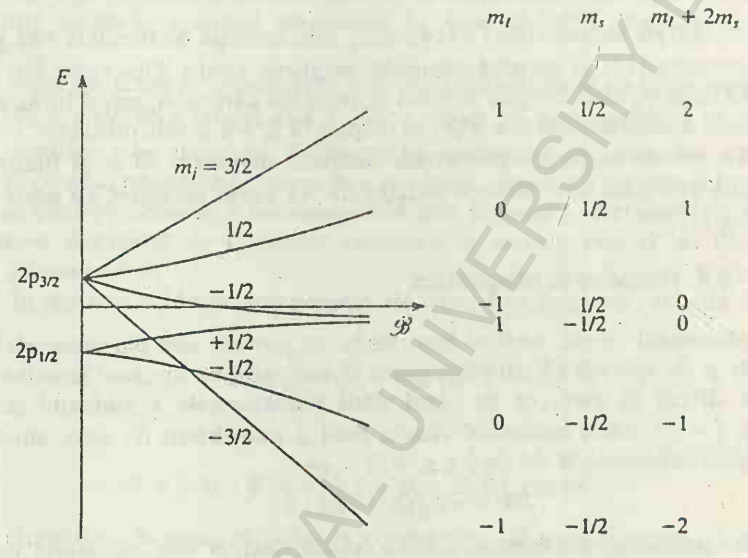


Fig.12.3 Nivelele de energie ale atomului de hidrogen într-un câmp magnetic sunt funcţii monotone de $\mathcal{B}$. S-a desenat diagrama schematică pentru nivelele 2p. La $\mathcal{B}$ mic (efect Zeeman anomal) degenerarea nivelelor 2p este complet ridicată, dar, pe măsură ce $\mathcal{B}$ devine mare (efect Paschen-Back), nivelul cu $j = 3/2$, $m_j = -1/2$ coincide cu nivelul $j = 1/2$, $m_j = 1/2$, încât degenerarea este numai parţial ridicată. În limita câmpurilor intense, nivelul 2p este despicat în cinci nivele egal distanţate.

Evaluându-se integrala [12.77] se găseşte că pentru $l \neq 0$

$$\lambda_{nl} = -\frac{\alpha^2 Z^2}{n} E_n [l(l+1/2)(l+1)]^{-1} \qquad [12.78]$$

unde $\alpha = e^2/[(4\pi\varepsilon_0)\hbar c]$ este constanta structurii fine. Analizând relaţia [12.76] se vede că degenerarea după l este acum ridicată. De observat şi că la $l = 0$ deplasarea energiei se anulează.

Efectul Zeeman în câmp slab

Dacă termenul spin-orbită este tratat ca o parte a hamiltonianului neperturbat, atunci funcţiile de undă în ordinul zero sunt funcţii proprii pentru J^2, L^2, S^2 şi J_z, dar nu şi

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

pentru L_z sau S_z (vezi Cap.8). O tratare amănunţită (vezi Bransden şi Joachaim 1983) ne arată că energia suplimentară datorită interacţiei magnetice se poate exprima sub forma

$$\Delta E_{m_j} = g\mu_B \mathcal{B} m_j , \qquad m_j = -j, -j+1, \ldots, j \tag{12.79}$$

unde $m_j\hbar$ sunt valorile proprii ale lui J_z iar g este *factorul g al lui Landé*, dat de

$$g = 1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)} \tag{12.80}$$

unde, în acest caz, $s = 1/2$. Astfel,energia totală a unui nivel cu numerele cuantice n, j, m_j pentru un atom hidrogenoid într-un câmp magnetic constant este

$$E_{njm_j} = E_n + \Delta E_{nj} + \Delta E_{m_j} \tag{12.81}$$

unde E_n este energia nerelativistă [7.114], ΔE_{nj} este corecţia de structură fină [8.114], iar ΔE_{mj} este corecţia [12.79] datorită câmpului magnetic (slab). Observăm din [12.79] că degenerarea după m_j este complet ridicată în prezenţa câmpului, astfel încât un nivel cu valori date ale numerelor cuantice n şi j se despică în $2j + 1$ nivele distincte.

Pe măsură ce creşte intensitatea câmpului magnetic $\mathcal{B}$ de la limita câmpului slab la limita câmpului tare, energia variază lin. În cazul nivelelor 2p acest lucru este ilustrat în fig.12.3.

12.4. Rezonanţa magnetică

Momentul cinetic total al unui atom, ce provine atât din momentele cinetice orbitale, cât şi de spin ale electronilor, poate fi sau zero, ca în cazul atomilor cu pături închise, fie diferit de zero, ca în cazul stării fundamentale a atomului de hidrogen ($j = s = 1/2$, $l = 0$). Când momentul cinetic total J este diferit de zero, atomul are un moment dipolar magnetic $\mathcal{M}$ dat de (cu $g_s = 2$)

$$\mathcal{M} = -\mu_B(\mathbf{L} + 2\mathbf{S}) / \hbar \tag{12.82}$$

unde L este operatorul momentului cinetic orbital total, S este operatorul momentului cinetic de spin total, iar μ_B este magnetonul Bohr. În principiu, momentul magnetic se poate măsura printr-o experienţă de tip Stern-Gerlach, după cum s-a arătat în Cap.1. O consecinţă importantă a existenţei momentului magnetic dipolar permanent o constituie *paramagnetismul*, fenomen observat atunci când momentele magnetice ale atomilor din material sunt parţial aliniate de către câmpul magnetic.

Dacă plasăm un singur atom într-un câmp magnetic constant, uniform, orientat de-a lungul axei z, de intensitate $\mathcal{B}_z$, sistemul va prezenta stări staţionare ce sunt stări proprii ale lui $\mathbf{J}^2$ şi J_z. După cum s-a văzut mai sus, (vezi [12.79]), interacţia magnetică $-\mathcal{M} \cdot \mathcal{B}$ este diagonală în baza funcţiilor proprii simultane ale lui $\mathbf{J}^2$, $\mathbf{L}^2$, $\mathbf{S}^2$ şi J_z, iar energia suplimentară datorită acestei interacţii este

$$E_{m_j} = g\mu_B \mathcal{B}_z m_j \tag{12.83}$$

unde g este factorul Landé [12.80].

Să notăm prin $j(j+1)\hbar^2$ valorile proprii ale lui $\mathbf{J}^2$ iar prin $m_j\hbar$ cele ale lui J_z, unde m_j poate fi oricare $(2j + 1)$ din cele $-j, -j+1, \ldots, j-1, j$ valori. Momentele magnetice nucleare pot contribui şi ele, în principiu, la energia magnetică totală. Totuşi, deoarece momentele magnetice nucleare sunt cu câteva ordine de mărime mai mici decât cele atomice, această energie este total nesemnificativă în prezentul context.

Dependenţa de timp a funcţiei de undă ce corespunde unei stări staţionare de energie E_{mj} este

$$\Psi_{m_j}(t) = A\exp(-\mathrm{i}E_{m_j}t/\hbar) \qquad [12.84]$$

care se poate scrie sub forma

$$\Psi_{m_j}(t) = A\exp(-\mathrm{i}\omega_0 m_j t) \qquad [12.85]$$

unde ω_0 este dată de

$$\omega_0 = g\mu_B\mathscr{B}_z/\hbar = g\omega_L\,, \qquad [12.86]$$

ω_L fiind frecvenţa unghiulară Larmor clasică. În cazul clasic, un dipol magnetic plasat într-un câmp magnetic constant precesează în jurul direcţiei câmpului cu frecvenţa unghiulară ω_0.

Vom lua acum în consideraţie răspunsul sistemului la un câmp magnetic oscilant slab, $\mathscr{B}_x\cos\omega t$, de-a lungul axei x. Se va vedea că dacă frecvenţa unghiulară ω a câmpului oscilant este apropiată de frecvenţa unghiulară ω_0, sistemul este puternic perturbat şi există o probabilitate mare de a se obţine o tranziţie din starea iniţială. Acest fenomen se numeşte *rezonanţă paramagnetică* (sau rezonanţă electronică de spin, RES), iar detectarea frecvenţei de rezonanţă constituie o metodă precisă de determinare a factorilor giromagnetici.

În prezenţa ambelor componente ale câmpului magnetic, ecuaţia Schrödinger este

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(t) = H\Psi(t) \qquad [12.87]$$

unde

$$H = -\mathscr{M}\cdot\mathscr{B} = \frac{g\mu_B}{\hbar}(J_z\mathscr{B}_z + J_x\mathscr{B}_x\cos\omega t)\,. \qquad [12.88]$$

Pentru a simplifica discuţia, să luăm în considerare un caz (ca acela al atomului de hidrogen) în care $j = 1/2$, astfel încât J se poate scrie utilizând matricele de spin Pauli σ_x, σ_y, σ_z sub forma

$$\mathrm{J} = \frac{\hbar}{2}\hat{\sigma}. \qquad [12.89]$$

Funcţia de undă este acum un spinor cu două componente

$$\Psi(t) = \begin{pmatrix} a_+(t) \\ a_-(t) \end{pmatrix}. \qquad [12.90]$$

Considerând că această funcţie de undă este normată la unitate, mărimea $|a_+(t)|^2$ dă probabilitatea aflării sistemului în starea cu $m_j = +1/2$, iar $|a_-(t)|^2$ dă probabilitatea ca sistemul să se găsească în starea cu $m_j = -1/2$. Astfel, avem, pentru orice t

$$|a_+(t)|^2 + |a_-(t)|^2 = 1. \qquad [12.91]$$

Când perturbaţia $\mathscr{B}_x\cos\omega t$ este absentă, funcţiile neperturbate sunt

$$\Psi_{1/2} = \begin{pmatrix} \exp(-\mathrm{i}\omega_0 t/2) \\ 0 \end{pmatrix}; \quad \Psi_{-1/2} = \begin{pmatrix} 0 \\ \exp(\mathrm{i}\omega_0 t/2) \end{pmatrix}. \qquad [12.92]$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Dacă iniţial sistemul a fost în starea $m_j = 1/2$, iar perturbaţia a fost aplicată la momentul $t = 0$, se poate calcula probabilitatea de a găsi sistemul în starea cu $m_j = -1/2$ la un moment ulterior t. Deoarece ne vor interesa valori mai mari ale timpului t, nu putem folosi teoria perturbaţiilor descrisă în Cap.9. Vom folosi, în schimb, forma explicită a matricelor Pauli pentru a scrie ecuaţia Schrödinger sub forma unui sistem cuplat de ecuaţii pentru $a_\pm(t)$. Adică

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\begin{pmatrix} a_+ \\ a_- \end{pmatrix} = \frac{g\mu_B}{2}\left[\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}\mathcal{B}_z + \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}\mathcal{B}_x \cos\omega t\right]\begin{pmatrix} a_+ \\ a_- \end{pmatrix} \qquad [12.93]$$

Folosind $\omega_0 = g\mu_B\, \mathcal{B}_x/\hbar$ şi $\overline{\omega}_0 = g\mu_B\, \mathcal{B}_x/\hbar$, avem

$$\begin{aligned} i\dot{a}_+ &= \tfrac{1}{2}\omega_0 a_+ + \tfrac{1}{2}\overline{\omega}_0 \cos(\omega t)\, a_- \\ i\dot{a}_- &= -\tfrac{1}{2}\omega_0 a_- + \tfrac{1}{2}\overline{\omega}_0 \cos(\omega t)\, a_+ \end{aligned} \qquad [12.94]$$

O transformare de fază

$$A_+ = a_+\, e^{i\omega_0 t/2}, \qquad A_- = a_-\, e^{-i\omega_0 t/2} \qquad [12.95]$$

înlătură termenii seculari în $\pm\omega_0/2$, dând

$$\begin{aligned} i\dot{A}_+ &= \tfrac{1}{2}\overline{\omega}_0 \cos(\omega t)\, e^{+i\omega_0 t} A_- \\ i\dot{A}_- &= \tfrac{1}{2}\overline{\omega}_0 \cos(\omega t)\, e^{-i\omega_0 t} A_+ . \end{aligned} \qquad [12.96]$$

Aceste ecuaţii nu se pot rezolva exact, dar se poate obţine o aproximaţie foarte bună observând că din produsele $\cos(\omega t)\exp(\pm i\,\omega_0 t)$, termenii în $\exp[\pm i(\omega - \omega_0)t]$ vor fi mult mai importanţi decât aceia în $\exp[\pm i(\omega + \omega_0)t]$. Acest lucru se întâmplă fiindcă ultimii termeni oscilează extrem de rapid şi în medie, contribuţia lor la $\dot{A}_+$ şi $\dot{A}_-$ este mică. Neglijând aceşti termeni, găsim ecuaţiile aproximative:

$$\begin{aligned} i\dot{A}_+ &= \tfrac{1}{4}\overline{\omega}_0 \exp[i(\omega_0 - \omega)t]A_- \\ i\dot{A}_- &= \tfrac{1}{4}\overline{\omega}_0 \exp[-i(\omega_0 - \omega)t]A_+ . \end{aligned} \qquad [12.97]$$

Rezonanţa exactă

Se verifică uşor că, în cazul rezonanţei exacte $\omega = \omega_0$, ecuaţiile [12.97] au soluţia generală,

$$\begin{aligned} A_+ &= \lambda\cos(\overline{\omega}_0 t/4) + \mu\sin(\overline{\omega}_0 t/4) \\ A_- &= i\mu\cos(\overline{\omega}_0 t/4) - i\lambda\sin(\overline{\omega}_0 t/4) \end{aligned} \qquad [12.98]$$

unde λ şi μ sunt constante ce se pot determina din condiţiile iniţiale.

Fie la $t = 0$ sistemul în starea cu $m_j = 1/2$; atunci $A_+(0) = a_+(0) = 1$, iar $A_-(0) = a(0) = 0$, încât $\lambda = 1$ şi $\mu = 0$. Astfel, probabilităţile $P(+ \to +)$ şi $P(+ \to -)$ pentru aflarea sistemului la momentul t în stările cu $m_j = 1/2$ sau $m_j = -1/2$, sunt

$$\begin{aligned} P(+ \to +) &= |A_+(t)|^2 = \cos^2(\overline{\omega}_0 t/4) \\ P(+ \to -) &= |A_-(t)|^2 = \sin^2(\overline{\omega}_0 t/4) . \end{aligned} \qquad [12.99]$$

Atât $P(+ \to +)$, cât şi $P(+ \to -)$ iau valori între 0 şi 1. Desigur, întotdeauna $P(+ \to +) + P(+ \to -) = 1$.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

La fel, dacă la $t = 0$, sistemul este în starea cu $m_j = -1/2$, astfel încât $A_+(0) = a_+(0) = 0$ şi $A_-(0) = a_-(0) = 1$, probabilităţile $P(- \to +)$ şi $P(- \to -)$ de aflare a sistemului în stările descrise de $m_j = 1/2$ şi $m_j = -1/2$ după timpul t sunt

$$P(- \to +) = \sin^2(\bar{\omega}_0 t / 4),$$
$$P(- \to -) = \cos^2(\bar{\omega}_0 t / 4). \qquad [12.100]$$

De notat că, în conformitate cu invarianţa la inversia temporală,

$$P(- \to +) = P(+ \to -). \qquad [12.101]$$

Soluţia generală

Ecuaţiile [12.97] se pot rezolva exact, chiar când $\omega \neq \omega_0$. Soluţia generală (vezi Problema 12.10) este

$$A_+ = p\, e^{i\eta_+ t} + q\, e^{i\eta_- t},$$
$$A_- = -\frac{4}{\omega_0}[p\eta_+ e^{i\eta_+ t} + q\eta_- e^{i\eta_- t}]\, e^{i(\omega - \omega_0)t} \qquad [12.102]$$

unde p şi q sunt constante de integrare (diferite de λ şi μ!), iar $\eta_\pm$ sunt date de

$$\eta_\pm = \tfrac{1}{2}\{(\omega_0 - \omega) \pm [(\omega_0 - \omega)^2 + (\bar{\omega}_0)^2 / 4]^{1/2}\}. \qquad [12.103]$$

Cu condiţiile iniţiale la $t = 0$, $A_+(0) = 1$, $A_-(0) = 0$, găsim că

$$p = \frac{\eta_-}{\eta_- - \eta_+}, \qquad q = \frac{-\eta_+}{\eta_- - \eta_+}. \qquad [12.104]$$

Probabilităţile $P(+ \to +)$ şi $P(+ \to -)$ devin

$$P(+ \to +) = \cos(\omega_R t / 2) + \frac{(\omega_0 - \omega)^2}{(\omega_0 - \omega)^2 + \bar{\omega}_0^2 / 4} \sin^2(\omega_R t / 2),$$
$$P(+ \to -) = \frac{\bar{\omega}_0^2 / 4}{(\omega_0 - \omega)^2 + \bar{\omega}_0^2 / 4} \sin^2(\omega_R t / 2). \qquad [12.105]$$

Frecvenţa ω_R este "frecvenţa de răsturnare" Rabi (v. [9.75]) şi este dată de *)

$$\omega_R = (\eta_+ - \eta_-) = \sqrt{(\omega_0 - \omega)^2 + \bar{\omega}_0^2 / 4}. \qquad [12.106]$$

În condiţiile în care $\mathcal{B}_x \ll \mathcal{B}_z$ şi $\mathcal{B}_0 \ll \omega_0$, probabilitatea ca sistemul să se afle în starea cealaltă cu $m_j = -1/2$ rămâne mică, în afara cazului când ω este apropiată de ω_0. Dacă se aplică câmpul magnetic oscilant $\mathcal{B}_x \cos \omega t$ pentru un interval scurt de timp T ($\mathcal{B}_0 T \ll 1$), ecuaţiile [12.97] se pot rezolva prin folosirea teoriei perturbaţiilor în ordinul întâi şi, ca un exerciţiu (Problema 12.11), lăsăm cititorului să obţină soluţia şi să o compare cu [12.102].

Rezonanţa apare când frecvenţa câmpului oscilant ω este astfel încât $\hbar\omega$ este egală cu diferenţa energetică între două nivele Zeeman ale sistemului, ΔE. În cazul nostru cu spin 1/2

$$\Delta E = \hbar\omega_0 = g\mu_B \mathcal{B}_z. \qquad [12.107]$$

*) Flopping frequency, în original (N.T.).

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În general, în cazul atomilor cu moment cinetic diferit de zero, se poate obţine rezonanţa prin potrivirea frecvenţei câmpului aplicat cu frecvenţa tranziţiei între două subnivele Zeeman particulare şi se poate generaliza teoria de mai sus pentru a se studia sisteme de $(2j + 1)$ ecuaţii în locul perechii de ecuaţii analizate în acest paragraf.

Experienţa lui Rabi cu fascicul molecular

Pentru a măsura momentele magnetice ale atomilor, bazat pe rezonanţa paramagnetică, Rabi a imaginat o experienţă cu fascicul molecular mult mai precisă decât experienţa Stern-Gerlach, discutată în Cap.1. Schema experienţei este prezentată în fig.12.4. Un fascicul de atomi ce iese dintr-un cuptor trece printr-un sistem de trei magneţi M1, M2 şi M3. Presupunem că atomii au momentul cinetic total 1/2 (de exemplu argintul, alcalinele sau cuprul), deşi principiul experienţei este acelaşi şi pentru alte valori nenule ale momentului cinetic.

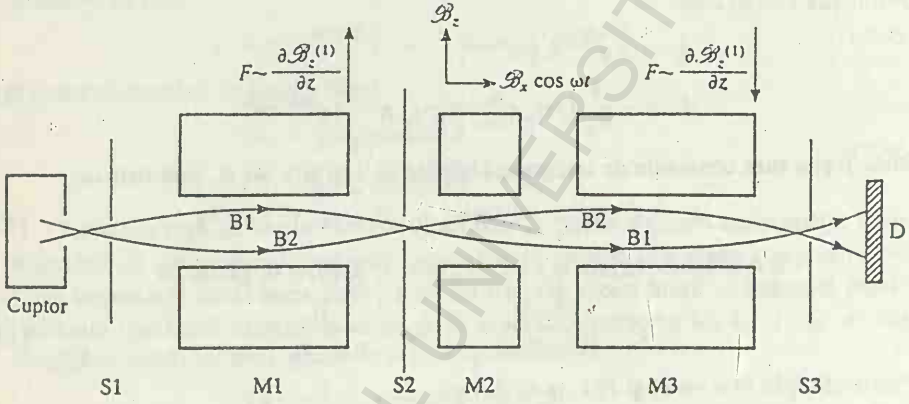


Fig.12.4 Schema unei instalaţii de rezonanţă cu fascicul molecular.

Magneţii M1 şi M3 produc câmpuri neomogene ca şi în experienţa Stern-Gerlach, identice ca mărime, dar opuse ca semn. Dacă în M1 gradientul câmpului este orientat pozitiv în sus, atomii cu $m_j = 1/2$ vor fi deviaţi în jos, iar cei cu $m_j = -1/2$ vor fi deviaţi în sus. Dacă se plasează o fantă S2, aşa cum se vede în figură, sunt posibile numai două traiectorii ce pornesc de la sursă (fanta S1) şi ajung în regiunea din dreapta lui S2. Traiectoria B1 va conţine atomii cu $m_j = 1/2$, iar B2 va conţine pe aceia cu $m_j = -1/2$. Deoarece magnetul M3 are un efect egal şi opus asupra celor două traiectorii, atomii din B1 şi B2 vor fi aduşi împreună prin fanta S3 şi detectaţi în D. Să vedem acum ce se întâmplă dacă se conectează magnetul M2 care produce un câmp static, uniform şi intens în direcţia z, $\mathcal{B}_z$, precum şi un câmp oscilant de intensitate mică în direcţia x, $\mathcal{B}_x \cos \omega t$. Când ω este apropiată de frecvenţa unghiulară de rezonanţă ω_0, o parte dintre atomii fasciculului B1 vor avea componenta z a spinului lor modificată de la h/2 la -h/2. Aceşti atomi vor fi acum deviaţi în jos în zona magnetului M3 şi vor rata fanta S3. La fel, atomii din fasciculul B2 a căror componentă pe axa z a spinului se modifică de la $-\hbar/2$ la $\hbar/2$ vor rata de asemenea fanta. Efectul cumulat este că, pe măsură ce ω se apropie de frecvenţa unghiulară de rezonanţă, intensitatea fasciculului ce intră în detector scade brusc. Datorită condiţiei $\omega_0 \gg \overline{\omega}_0$, zona de rezonanţă este foarte îngustă şi bine definită, şi întrucât frecvenţele se pot măsura foarte precis, această metodă ne poate furniza în mod

BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITARĂ

corespunzător valori foarte precise pentru momentele magnetice ale atomilor şi pentru factorii giromagnetici.

Rezonanţa paramagnetică în probe macroscopice

Fenomenele de rezonanţă magnetică pot fi detectate şi în probe macroscopice. Fie cazul unui material compus din atomi al căror moment cinetic total este 1/2. În absenţa unui câmp magnetic, cele două stări ale fiecărui atom cu $m_j = \pm 1/2$ au aceeaşi energie, iar într-o probă macroscopică sunt tot atâţia atomi cu $m_j = 1/2$, câţi sunt cu $m_j = -1/2$. Dacă se plasează proba într-un câmp magnetic uniform $\mathscr{B}_z$, orientat după axa z, atunci atomii cu $m_j = 1/2$ au energia (vezi [12.83])

$$E_+ = g\mu_B \mathscr{B}_z / 2, \qquad [12.108]$$

iar atomii cu $m_j = -1/2$ au energia mai joasă

$$E_- = -g\mu_B \mathscr{B}_z / 2. \qquad [12.109]$$

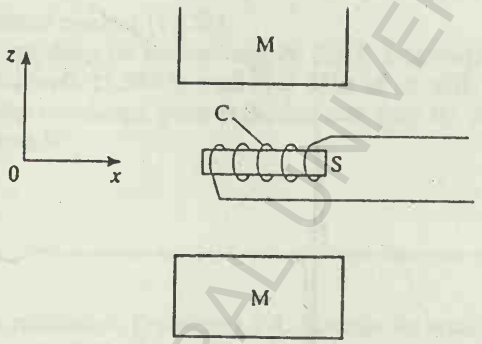


Fig.12.5 Rezonanţa paramagnetică. Proba S este plasată între polii M ai unui magnet ce produce un câmp static uniform în direcţia z. Un câmp oscilant mic este produs de bobina C pe direcţia x.

La echilibru termic, raportul dintre numărul N_+ de atomi pe unitatea de volum cu $m_j = 1/2$ şi numărul N_- de atomi având $m_j = -1/2$ este

$$\frac{N_+}{N_-} = \frac{\exp[-E_+ / kT]}{\exp[-E_- / kT]} \qquad [12.110]$$

unde T este temperatura absolută, iar k este constanta Boltzmann. Fie $N = N_+ + N_-$ numărul de atomi pe unitatea de volum. Atunci

$$N_+ = N \frac{\exp[-g\mu_B \mathscr{B}_z / 2kT]}{\exp[g\mu_B \mathscr{B}_z / 2kT] + \exp[-g\mu_B \mathscr{B}_z / 2kT]},$$
$$N_- = N \frac{\exp[g\mu_B \mathscr{B}_z / 2kT]}{\exp[g\mu_B \mathscr{B}_z / 2kT] + \exp[-g\mu_B \mathscr{B}_z / 2kT]}. \qquad [12.111]$$

BCU IAŞI | CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Atomii cu $m_j = 1/2$ contribuie cu cantitatea $(-g\mu_B/2)$ la momentul magnetic pe direcţia z iar cei cu $m_j = -1/2$ contribuie cu $(g\mu_B/2)$, astfel încât mărimea momentului magnetic net pe unitatea de volum este [2]

$$\mathcal{M} = N_+(-g\mu_B/2) + N_-(g\mu_B/2) =$$

$$= \frac{g\mu_B}{2} N \frac{\exp[g\mu_B \mathcal{B}_z / 2kT] - \exp[-g\mu_B \mathcal{B}_z / 2kT]}{\exp[g\mu_B \mathcal{B}_z / 2kT] + \exp[-g\mu_B \mathcal{B}_z / 2kT]} \qquad [12.112]$$

Dacă aplicăm acum un câmp slab $\mathcal{B}_x \cos \omega t$ în direcţia x, când ω este apropiată de frecvenţa de rezonanţă se induc tranziţii între cele două stări cu $m_j = 1/2$ şi $m_j = -1/2$. Dacă aceste două nivele ar fi populate în mod egal, aceste tranziţii n-ar putea fi detectate, dar deoarece numărul atomilor din starea de energie mai joasă este mai mare decât numărul celor din starea de energie mai înaltă, au loc mai multe tranziţii cu absorbţia energiei de la câmpul extern, decât tranziţii ce alimentează câmpul extern cu energie. Pierderea netă de energie la rezonanţă este mică, dar poate fi detectată în diferite moduri. De exemplu, câmpul magnetic oscilant poate fi produs de o bobină inclusă într-un circuit tip punte (v.fig.12.5). La rezonanţă, energia cedată mediului dă naştere unei modificări a inductanţei echivalente a bobinei, detectabilă cu puntea.

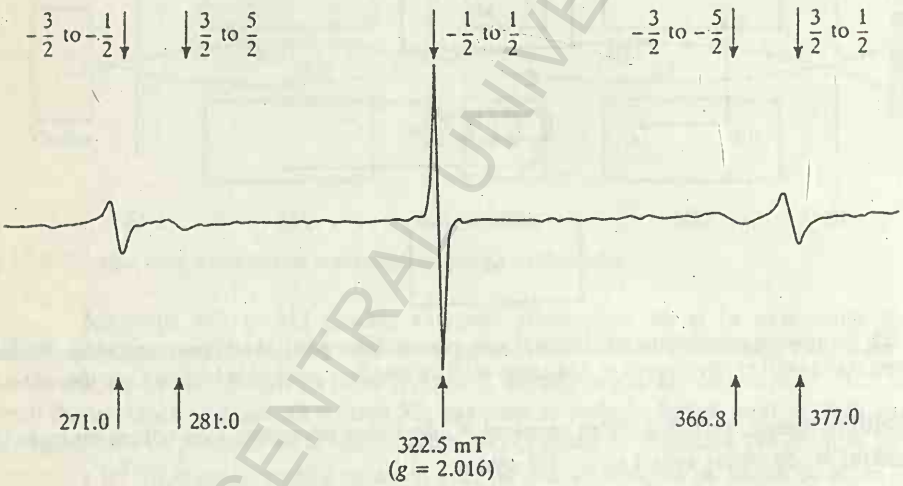


Fig.12.6 Un spectru de rezonanţă electronică de spin pentru Fe^{3+}/MgO. (Prin amabilitatea lui J.S.Thorp).

Tehnica rezonanţei paramagnetice este importantă în industrie şi în cercetare pentru a da informaţii asupra constituenţilor probei. Pe de altă parte, dacă aceştia se cunosc, aparatul poate servi ca magnetometru pentru măsurarea câmpurilor slabe $\mathcal{B}_x$.

Ca exemplu, în fig.12.6 este prezentat un spectru experimental de rezonanţă electronică. Materialul investigat este Fe^{3+}/MgO conţinând 310 părţi per milion de ioni de Fe^{3+} şi tocmai aceşti ioni dau naştere spectrului. Câmpul $\mathcal{B}_x$ oscilează la frecvenţa fixă de 9,10 GHz, iar energia absorbită este măsurată în funcţie de câmpul $\mathcal{B}_z$. Ordonata de pe

[2] Acest rezultat se va obţine din nou în paragraful 14.5, folosindu-se o metodă alternativă.

grafic este proporţională cu derivata $dI/d\mathcal{B}_z$, unde I este energia disipată, iar rezonanţa apare în locurile unde I este maxim, adică acelea pentru care $(dI/d\mathcal{B}_z) = 0$. Ionul Fe^{3+} are momentul cinetic $j = 5/2$, astfel încât se observă diferite tranziţii, ce corespund la $m_j = 1/2 \leftrightarrow -1/2$, $\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 5/2$ şi $\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 1/2$. Este uşor de calculat din tranziţia $1/2 \rightarrow -1/2$ că $g = 2{,}016$, folosind ecuaţia [12.86].

Rezonanţa magnetică nucleară

Deşi momentele magnetice nucleare sunt mai mici decât cele atomice cu un factor de ordinul m/M_p (unde m este masa electronului, iar M_p cea a protonului), iar paramagnetismul nuclear este prea mic pentru a putea fi observat direct, experienţele de rezonanţă magnetică nucleară sunt perfect posibile şi sunt de mare importanţă. Se alege o substanţă care are momentul cinetic total electronic zero, pentru altfel efectul nuclear ar fi complet mascat. Experienţa se poate face exact în acelaşi mod ca în cazul substanţelor paramagnetice, iar frecvenţa de rezonanţă este determinată de intensitatea câmpului static $\mathcal{B}_z$, unde acum (vezi [12.86]

$$\omega_0 = g\mu_N \mathcal{B}_z / \hbar \qquad [12.113]$$

iar μ_N este magnetonul nuclear [12.28].

Într-un un câmp cu intensitatea de 0,5 T, frecvenţa de rezonanţă a protonului (cu factorul giromagnetic 5,5883) este 21,3 Mhz şi se află în zona de radiofrecvenţă. Frecvenţele asociate rezonanţei paramagnetice sunt cam de 2000 ori mai mari şi sunt în domeniul de microunde.

PROBLEME

12.1. În acord cu rezultatele Problemei 8.4, corecţia de ordinul doi la energia unui nivel nedegenerat este dată de

$$E_n^{(2)} = \frac{1}{E_n^{(1)}}[(H'^2)_{nn} - (H'_{nn})^2] + \sum_{k \neq n} \frac{E_k^{(0)} \left| H'_{nk} \right|^2}{E_n^{(0)}(E_n^{(0)} - E_k^{(0)})}.$$

Neglijând suma din membrul drept, estimaţi efectul Stark pătratic asupra energiei stării fundamentale a atomului de hidrogen.

12.2. Fie un atom de hidrogen descris la $t = 0$ de o suprapunere arbitrară de stări 2s şi $2p_0$. Un câmp electric constant de intensitate 10^7 Vm^{-1} este aplicat apoi în direcţia axei z. Arătaţi că în decursul unui timp de viaţă a stării $2p_0$, timp ($\tau = 1{,}6 \times 10^{-9}$ s) în care se produce tranziţia radiativă către starea fundamentală, populaţia medie a stărilor 2s şi $2p_0$ este aproximativ aceeaşi.

12.3. Pornind de la expresia [12.24] a efectului Stark pătratic pentru rotorul rigid, obţineţi [12.25].
(*Indicaţie*: Folosiţi relaţiile de recurenţă [6.97] pentru a evalua elementele de matrice necesare).

12.4. Arătaţi că forma ecuaţiei Schrödinger [12.46] este invariantă la transformarea de etalonare

$$\mathbf{A} = \mathbf{A}' + \nabla\chi, \quad \phi = \phi' - \partial\chi / \partial t, \quad \Psi = \Psi' \exp(iq\chi / \hbar),$$

unde χ este o funcţie arbitrară de $\mathbf{r}$ şi t.

12.5. Consideraţi un atom supus unui câmp de radiaţii descris de potenţialul scalar ϕ şi de potenţialul vector A. În aproximaţia dipolară, în cadrul căreia potenţialele se pot considera uniforme pe domenii de dimensiuni atomice, să se arate că, dacă funcţia χ din Problema 12.4 este funcţia

$$\chi(\mathbf{r}, t) = \mathbf{A}(t) \cdot \mathbf{r},$$

ecuaţia Schrödinger [12.49] se transformă în

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + q\phi - q\mathcal{E} \cdot \mathbf{r} \right] \Psi,$$

unde $\mathcal{E} = -\partial \mathbf{A}/\partial t$. Aceasta este forma dipolar electrică a ecuaţiei întâlnite în Cap.11.

12.6. Arătaţi că hamiltonianul [12.57] comută cu operatorii L_z, S_z, $\mathbf{S}^2$ şi p_z, dar nu şi cu $\mathbf{L}^2$.

12.7. Aplicaţi potenţialelor [12.51] transformarea de etalonare generată de

$$\chi(\mathbf{r}, t) = -\frac{1}{2} \mathcal{B} xy$$

unde $\mathcal{B}$ este paralel cu axa z, şi arătaţi că ecuaţia Schrödinger independentă de timp, transformată este

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \frac{i\hbar e \mathcal{B} y}{m} \frac{\partial}{\partial x} + \frac{e^2 \mathcal{B}^2 y^2}{2m} \right) \Phi(\mathbf{r}) = E\Phi(\mathbf{r}).$$

pentru o particulă fără spin, de sarcină $q = -e$.

12.8. Substituind

$$\Phi(\mathbf{r}) = \exp i(Kx + kz) / f(y)$$

în ecuaţia Schrödinger din problema precedentă, arătaţi că valorile proprii ale energiei sunt date de

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + (2r + 1)\hbar\omega_L, \qquad r = 0, 1, 2, \ldots$$

unde $\omega_L = (\mu_B/\hbar\mathcal{B})$ este frecvenţa unghiulară Larmor. Acest rezultat este acelaşi cu [12.71] dacă se omite termenul în m_s.

12.9. Folosind rezultatele Problemei 7.20 în cazul oscilatorului armonic bidimensional izotrop, arătaţi că funcţiile de undă corespunzătoare sunt pare la transformarea $x \to -x$, $y \to -y$ dacă $n = n_x + n_y$ este par şi sunt impare dacă n este impar.

12.10. Verificaţi prin substituţie că expresiile [12.102] sunt soluţii ale ecuaţiilor [12.97].

12.11. Rezolvaţi în mod aproximativ ecuaţiile [12.97] folosind teoria perturbaţiilor dependente de timp în ordinul întâi şi comparaţi rezultatele dumneavoastră cu soluţia exactă [12.102].

BCU BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITARĂ

13 TEORIA CUANTICĂ A CIOCNIRILOR

Cunoştinţele noastre de fizică microscopică - fizica moleculelor, atomilor, nucleelor şi a particulelor elementare - se obţin pe două căi. Prima se referă la analiza radiaţiei electromagnetice absorbite sau emise în tranziţiile dintre stările legate ale sistemelor fizice; acesta este domeniul de studiu al spectroscopiei. Pe de altă, parte interacţiile dintre particulele atomice şi subatomice se pot determina prin experienţe în care o particulă este împrăştiată de alta. Un exemplu celebru îl constituie stabilirea existenţei nucleelor atomice de către Rutherford prin folosirea datelor experimentale în care particulele alfa erau împrăştiate de atomii unor folii metalice subţiri. Multe dintre proprietăţile forţelor nucleare au fost deduse din studiile privind ciocnirile nucleare şi, deşi primii mezoni au fost descoperiţi în radiaţia cosmică, majoritatea spectrului larg de noi particule, hadroni şi leptoni, s-a descoperit în produsele experienţelor de ciocnire. Studiul sistematic al proceselor de ciocnire constituie principala sursă de informaţie în domeniul interacţiilor tari, electromagnetice şi slabe şi pe această evidenţă experimentală se bazează imaginea modernă asupra materiei ca fiind compusă în cele din urmă din quark-uri şi leptoni. În acest capitol vom pune bazele teoriei cuantice nerelativiste a ciocnirilor. Vom începe prin a considera cazul simplu în care particule lipsite de structură internă sunt împrăştiate de centri de forţă fixaţi. Vom discuta apoi împrăştierea a două particule identice şi vom încheia capitolul cu o introducere în studiul ciocnirilor în cadrul sistemelor complexe.

13.1. Experienţele de împrăştiere şi secţiunile eficace

În fig.13.1 este prezentată schematic o formă particulară a unui experiment de împrăştiere. Un fascicul incident de particule monenergetice, provenind de la o sursă S, este colimat de fantele C astfel încât particulele din fascicul să se deplaseze în aceeaşi direcţie. Fasciculul este împrăştiat de o ţintă situată în O şi se înregistrează numărul de particule împrăştiate în unitatea de timp într-o direcţie specificată de unghiurile polare (θ, φ). Ca exemplu, să considerăm o experienţă în care se studiază interacţia dintre protoni şi nucleele atomilor de aur, lăsând un fascicul de protoni să interacţioneze cu o ţintă alcătuită dintr-o foiţă subţire de aur. Pentru a ne asigura că împrăştierea caracterizează ciocnirile individuale dintre protoni şi nucleele de aur, ţinta se ia atât de subţire, încât probabilitatea ca orice proton din fascicul să efectueze mai mult de o singură ciocnire cu un nucleu de aur este neglijabilă. Această condiţie de ciocniri singulare este în contrast puternic, de exemplu, cu cazul difracţiei electronilor pe cristale în care atomii ţintei cristaline acţionează cooperativ.

În mecanica clasică mişcarea fiecărei particule din fascicul se face pe traiectorii bine definite, iar fiecare particulă este împrăştiată într-o anumită direcţie (θ, φ) care se poate calcula din condiţiile iniţiale. Teoria cuantică nu permite o asemenea imagine detaliată a ciocnirii. În ciocnirea a două particule nu se poate calcula unghiul de împrăştiere şi poate fi prezisă numai probabilitatea împrăştierii într-o anumită direcţie. Acest lucru se poate ilustra în felul următor. Să presupunem că interacţia dintre cele două particule este de rază scurtă şi se anulează atunci când cele două particule sunt separate printr-o distanţă mai mare decât a. Ca o particulă incidentă să fie împrăştiată, ea trebuie să se apropie de particula ţintă la o distanţă mai mică decât valoarea d. Deoarece în acest mod traiectoria unei particule este localizată cu o nedeterminare de ordinul lui a, impulsul transversal pe direcţia de incidenţă, p_T, trebuie să aibă după ciocnire o nedeterminare de ordinul $\Delta p_T \cong \hbar/a$. Dacă p este impulsul unei particule din fasciculul incident, unghiul de împrăştiere este determinat de p_T/p, iar nedeterminarea unghiului de împrăştiere este de ordinul $\hbar/(ap)$. În general (v. Problema 13.1), această mărime nu este mică, astfel încât unghiul de împrăştiere şi traiectoria nu se pot calcula din condiţiile iniţiale. Desigur în situaţiile macroscopice, cum ar fi împrăştierea bilelor de biliard, mărimea $\hbar/(ap)$ este foarte mică, încât unghiul de împrăştiere este bine definit şi se poate folosi mecanica clasică, în acord cu principiul de corespondenţă. Deoarece într-un experiment de ciocnire fasciculul conţine un număr foarte mare de particule şi intervalul temporal de măsurare este foarte mare în comparaţie cu timpul în care fasciculul interacţionează cu ţinta, intensitatea fasciculului împrăştiat într-o anumită direcţie este constantă şi previzibilă, chiar dacă rezultatele unei ciocniri microscopice individuale nu pot fi prevăzute.

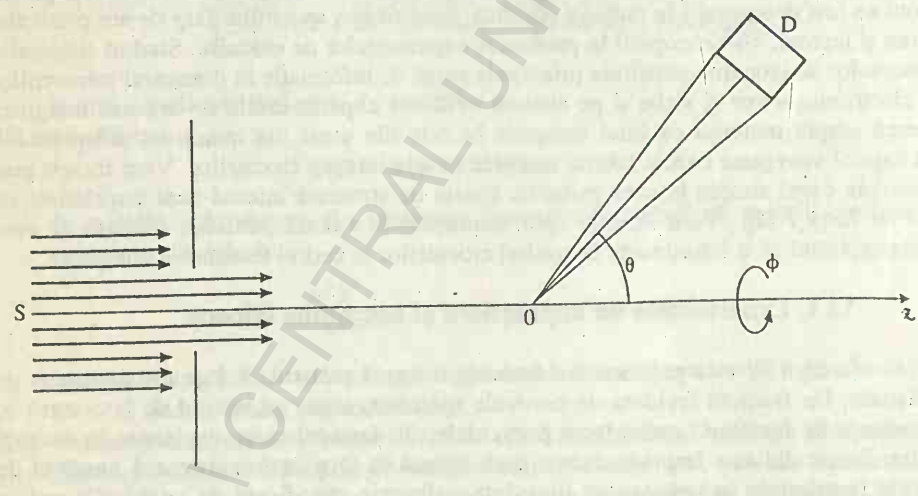


Fig.13.1 Împrăştierea unui fascicul de particule pe o ţintă plasată în originea O. Particulele împrăştiate într-un element de unghi solid în direcţia dată de unghiurile θ şi ϕ sunt detectate în D.

Pentru a număra particulele împrăştiate într-un experiment de ciocnire, în afara traiectoriei fasciculului incident se plasează un detector D (v. fig.13.1). Dacă detectorul acoperă un unghi solid $d\Omega$ de la centrul de împrăştiere O în direcţia (θ, ϕ), se poate înregistra numărul de particule $N\,d\Omega$ ce intră în detector în unitatea de timp. Acest număr este proporţional cu fluxul F de particule din fasciculul incident, definit ca numărul de particule pe unitatea de timp ce traversează unitatea de arie normală la direcţia de incidenţă. Presupunem că fasciculul este uniform, iar densitatea de particule din fascicul

este suficient de mică pentru a putea ignora posibilitatea interacţiilor dintre particulele aparţinând fasciculului. În aceste condiţii, ciocnirea se poate caracteriza prin *secţiunea eficace diferenţială de împrăştiere* $d\sigma / d\Omega$, definită ca raportul dintre numărul de particule împrăştiate în direcţia (θ, ϕ) în unitatea de timp în unitatea de unghi solid şi fluxul incident

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{N}{F}. \qquad [13.1]$$

Secţiunea eficace totală σ_{tot} se defineşte ca integrala secţiunii eficace diferenţiale peste toate unghiurile solide

$$\sigma_{tot} = \int\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)d\Omega = \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} \sin\theta \frac{d\sigma}{d\Omega} d\theta. \qquad [13.2]$$

Deoarece N este un număr de particule pe unitatea de timp, în timp ce F este un număr de particule pe unitatea de timp şi pe unitatea de suprafaţă, dimensiunile lui $d\sigma / d\Omega$ şi σ_{tot} sunt cele ale unei suprafeţe, lucru ce justifică termenul de "secţiune eficace de împrăştiere".

Vom fi preocupaţi în special de *împrăştierea elastică* în care energiile interne ale particulelor incidente şi ţintă nu se modifică şi în care nu se creează noi particule. De exemplu împrăştierea neutronilor pe protoni la energii joase

$$n + p \rightarrow n + p. \qquad [13.3]$$

Multe ciocniri nu sunt elastice, având loc, de exemplu, excitarea proiectilului şi (sau) a ţintei sau crearea şi distrugerea unor particule. Crearea şi distrugerea unor particule necesită o descriere relativistă şi este dincolo de scopul acestei cărţi, dar teoria nerelativistă a împrăştierii poate fi extinsă pentru a trata alte tipuri de ciocniri inelastice, de exemplu excitarea atomilor prin impact electronic

$$e^- + A \rightarrow e^- + A^*. \qquad [13.4]$$

Sistemele laboratorului şi al centrului de masă

Să considerăm o ciocnire nerelativistă între o particulă A din fascicul de masă m_A şi o particulă ţintă B de masă m_B. *Sistemul laboratorului* (L) este referenţialul în care particula ţintă B este în *repaus* înainte de ciocnire. În cele ce urmează, vom folosi indicele L pentru a desemna mărimile exprimate în sistemul laboratorului. *Sistemul centrului de masă* (CM) este sistemul de coordonate în care centrul de masă al sistemului compus (A + B) este în repaus. Dacă particulele ţintă sunt foarte masive în comparaţie cu particulele incidente, ca în împrăştierea electronilor de către atomi şi molecule, sistemele laboratorului şi al centrului de masă aproape coincid şi sunt identice în limita $m_A / m_B \rightarrow 0$. Dacă, pe de altă parte, masa m_B a particulei ţintă nu este foarte mare în comparaţie cu masa m_A a particulei, descrierea teoretică a ciocnirii este cel mai bine făcută în cu ajutorul coordonatelor sistemului centrului de masă, la fel ca în problemele de stări legate. În acest sistem proiectilul A şi particula ţintă B se mişcă iniţial în raport cu centrul de masă C cu impulsuri egale şi opuse, $p_A = -p_B = p$, unde p este impulsul relativ introdus în [5.247]. Energia cinetică iniţială în sistemul CM este atunci

$$T = \frac{p_A^2}{2m_A} + \frac{p_B^2}{2m_B} = \frac{p^2}{2\mu} \qquad [13.5]$$

unde μ este masa redusă

$$\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \qquad [13.6]$$

După ciocnire cele două particule A şi B se îndepărtează cu impulsuri egale şi opuse $\mathbf{p'}_A = -\mathbf{p'}_B = \mathbf{p'}$.

Unghiul de împrăştiere θ_L măsurat în sistemul laboratorului nu este acelaşi cu unghiul de împrăştiere corespunzător θ în sistemul centrului de masă. Deoarece aparatul folosit la detectarea şi măsurarea fluxuui de particule împrăştiate este macroscopic, se poate obţine relaţia dintre cele două unghiuri folosindu-se mecanica clasică obişnuită.

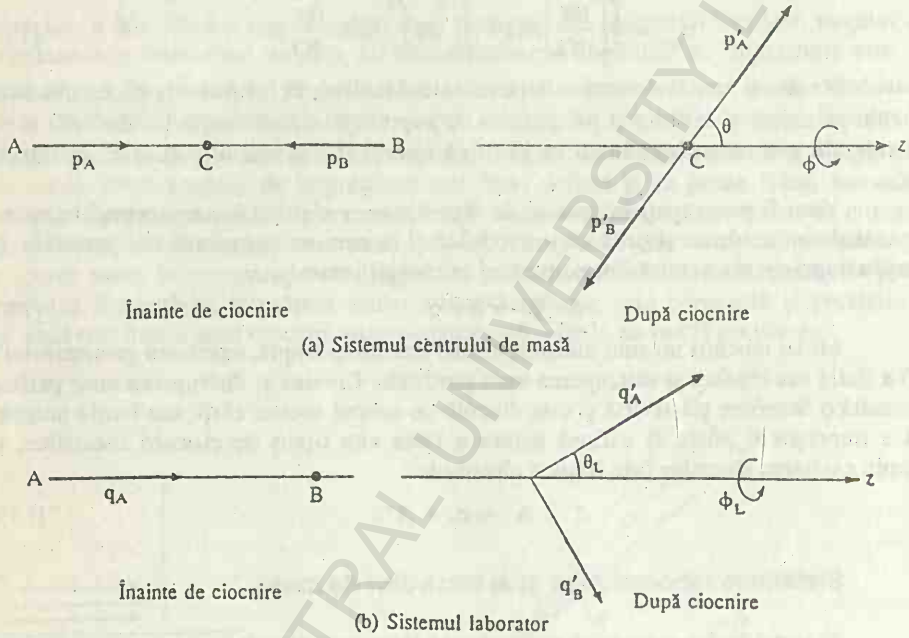


Fig.13.2 Împrăştierea elastică a unui proiectil *A* pe o ţintă *B*: (*a*) în sistemul centrului de masă; şi (*b*) în sistemul laboratorului.

Vom găsi acum această relaţie în cazul împrăştierii elastice. În sistemul centrului de masă ciocnirea se poate reprezenta ca în fig.13.2.(*a*). Deoarece ciocnirea este elastică, energia particulelor înainte şi după ciocnire este aceeaşi, iar mărimea impulsului celor două particule rămâne şi ea aceeaşi: $p' = p$. Dacă v este mărimea vitezei iniţiale relative dintre A şi B atunci mărimea impulsului p este dată de

$$p = \mu v \qquad [13.7]$$

În sistemul laboratorului, prezentat în fig.13.2.(*b*), particula ţintă *B* este în repaus înainte de ciocnire, iar proiectilul *A* se mişcă cu un impuls de mărime $q_A = m_A v$. După ciocnire A şi B se mişcă cu impulsurile $\mathbf{q'}_A$ şi $\mathbf{q'}_B$, după cum se vede. În tot timpul ciocnirii centrul de masă al celor două particule se mişcă cu o viteză constantă V_c de-a lungul direcţiei de incidenţă, unde

$$(m_A + m_B)V_c = q_A \qquad [13.8]$$

BUHAS CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Rezultă că, după ciocnire, impulsul proiectilului în sistemul centrului de masă, p_A, este legat de impulsul în sistemul laboratorului, q_A, prin

$$p_A = q_A - m_A V_c = \frac{m_B}{m_A + m_B} q_A . \qquad [13.9]$$

După ciocnire, componentele impulsului proiectilului A de-a lungul direcţiei de incidenţă în cele două sisteme de coordonate sunt legate prin

$$p'_A \cos\theta = q'_A \cos\theta_L - m_A V_c . \qquad [13.10]$$

Componentele impulsurilor normale pe direcţia de incidenţă trebuie să fie aceleaşi în ambele sisteme de coordonate încât

$$p'_A \sin\theta = q'_A \sin\theta_L . \qquad [13.11]$$

Din [13.10] şi [13.11], şi din faptul că $p_A = p'_A (=p)$ în împrăştierea elastică, obţinem

$$\operatorname{tg}\theta_L = \frac{p \sin\theta}{p\cos\theta + m_A V_c} \qquad [13.12]$$

şi cum din [13.8], $m_A V_c = m_A p / m_B$, ajungem la relaţia dorită între θ_L şi θ:

$$\operatorname{tg}\theta_L = \frac{\sin\theta}{\cos\theta + \tau}, \qquad \tau = \frac{m_A}{m_B} . \qquad [13.13]$$

Deoarece planul de împrăştiere este acelaşi în ambele sisteme de coordonate, unghiul azimutal ϕ nu se modifică la trecerea din sistemul centrului de masă la sistemul laboratorului ($\phi_L = \phi$).

Secţiunea eficace totală σ_{tot} reprezintă o măsură a probabilităţii ca împrăştierea să aibă loc indiferent de unghiul de împrăştiere. Rezultă că, în timp ce secţiunea eficace diferenţială este diferită în cele două sisteme de coordonate, secţiunile eficace totale sunt aceleaşi. Putem folosi acest lucru pentru a lega $(d\sigma / d\Omega_L)$, secţiunea eficace totală în sistemul laboratorului, de $d\sigma / d\Omega$, secţiunea eficace în sistemul centrului de masă. Într-adevăr, deoarece

$$\sigma_{tot} = \int_0^{2\pi} d\phi_L \int_{-1}^{+1} \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_L d(\cos\phi_L) = \int_0^{2\pi} d\phi \int_{-1}^{+1} \frac{d\sigma}{d\Omega} d(\cos\phi) \qquad [13.14]$$

avem

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_L = \left|\frac{d(\cos\theta)}{d(\cos\theta)_L}\right| \frac{d\sigma}{d\Omega} . \qquad [13.15]$$

Evaluând $\left|d(\cos\theta) / d(\cos\theta_L)\right|$ cu ajutorul lui [13.13], rezultă

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_L = \frac{(1 + \tau^2 + 2\tau\cos\theta)^{3/2}}{|1 + \tau\cos\theta|} \frac{d\sigma}{d\Omega} . \qquad [13.16]$$

Deşi în multe experienţe de împrăştiere particulele incidente sunt împrăştiate pe o ţintă staţionară, acest lucru nu este valabil întotdeauna. Adesea două fascicule de particule pot fi făcute să se intersecteze şi să se împrăştie unele pe altele şi rezultatele unor asemenea experienţe se pot traduce în sistemul centrului de masă, folosind argumente similare celor de mai sus.

BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITY LIBRARY

13.2. Împrăştierea pe potenţial. Caracteristici generale

Vom dezvolta în acest paragraf teoria împrăştierii unui fascicul de particule pe un centru de forţă fix. Sistemul este descris prin ecuaţia lui Schrödinger

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\Psi(\mathbf{r},t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r})\right]\Psi(\mathbf{r},t) \qquad [13.17]$$

unde m este masa proiectilului. Pentru a aplica teoria împrăştierii particulelor A de masă m_A pe particule ţintă B de masă m_B ce interacţionează prin potenţialul $V(\mathbf{r})$, trebuie doar să-l înlocuim pe m prin masa redusă μ dată de [13.6] (vezi paragraful 5.7). În tipul de experienţă arătată schematic în fig.13.1, fasciculul incident de particule este aplicat pe un interval de timp foarte mare în comparaţie cu timpul necesar unei particule să traverseze regiunea de interacţie astfel încât se pot folosi condiţii staţionare. Deoarece, în plus, potenţialul $V(\mathbf{r})$ nu depinde de timp, vom căuta soluţii staţionare de forma

$$\Psi(\mathbf{r},t) = \psi(\mathbf{r})\exp(-iEt/\hbar). \qquad [13.18]$$

Funcţia de undă $\psi(\mathbf{r})$ satisface ecuaţia Schrödinger independentă de timp

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r})\right]\psi(\mathbf{r}) = E\,\psi(\mathbf{r}) \qquad [13.19]$$

unde E, energia particulei, are valoarea bine determinată

$$E = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} = \frac{1}{2}m\mathbf{v}^2 \qquad [13.20]$$

v fiind viteza incidentă, iar **p** impulsul proiectilului. Este convenabil să transcriem relaţia [13.19] astfel

$$[\nabla^2 + k^2 - U(\mathbf{r})]\,\psi(\mathbf{r}) = 0 \qquad [13.21]$$

unde $k = p/\hbar$ este numărul de undă al particulei, iar $U(\mathbf{r})$ este potenţialul redus dat de

$$U(\mathbf{r}) = \frac{2m}{\hbar^2}V(\mathbf{r}). \qquad [13.22]$$

Vom considera potenţiale de rază scurtă de acţiune $U(\mathbf{r})$, care fie se anulează dincolo de o anumită distanţă, fie descresc exponenţial cu r. În acest caz, pentru r mare, $U(\mathbf{r})$ se poate neglija iar [13.21] se reduce la ecuaţia Schrödinger a particulei libere

$$[\nabla^2 + k^2]\,\psi(\mathbf{r}) = 0 \qquad [13.23]$$

În zona cu r mare, $\psi(\mathbf{r})$ trebuie să descrie atât fasciculul incident de particule, cât şi particulele ce au fost împrăştiate, încât putem scrie

$$\psi(\mathbf{r}) \underset{r\to\infty}{\to} \psi_{inc}(\mathbf{r}) + \psi_{sc}(\mathbf{r}).^{*)} \qquad [13.24]$$

Particulele din fasciculul incident au toate aceeaşi mărime a impulsului $p = \hbar k$ şi toate se mişcă în aceeapi direcţie, pe care o vom alege drept axă z. Funcţiile proprii ale impulsului fiind unde plane, funcţia de undă incidentă se poate scrie ca

$$\psi_{inc}(\mathbf{r}) = e^{ikz}. \qquad [13.25]$$

*) inc = incident, sc = împrăştiat (scattered, în engl. în original). N.T.

Cu această normare $|\psi_{inc}(\mathbf{r})|^2 = 1$, astfel încât ψ_{inc} reprezintă un fascicul cu o particulă pe unitatea de volum. Deoarece fiecare particulă se deplasează cu o viteză $v = p/m$, fluxul incident F este

$$F = v. \qquad [13.26]$$

Unda plană [13.25] are extensie infinită, dar în orice experienţă reală fasciculul este colimat (vezi fig.13.1), iar lărgimea transversală este finită. Cu toate acestea, lărgimea fasciculului este foarte mare în comparaţie cu dimensiunile atomice şi nucleare şi fasciculul poate fi descris în mod corect printr-o undă plană cel puţin în zona de împrăştiere. Departe de centrul de împrăştiere, funcţia de undă împrăştiată ψ_{sc} trebuie să reprezinte un flux radial, *emergent* de particule. Ea are forma

$$\psi_{sc}(\mathbf{r}) = f(k,\theta,\phi)\frac{e^{ikr}}{r} \qquad [13.27]$$

unde (r, θ, ϕ) sunt coordonatele sferice ale vectorului de poziţie $\mathbf{r}$ al particulei împrăştiate. Amplitudinea f a undei sferice divergente $r^{-1}\exp(ikr)$, numită şi *amplitudine de împrăştiere*, depinde de direcţia (θ, ϕ), şi determină fluxul de particule împrăştiate în acea direcţie. Lăsăm ca o problemă (Problema 13.5) verificarea faptului că în general atât undele incidente, cât şi cele emergente de forma $r^{-1}\exp(ikr)f(k,\theta,\phi)$ satisfac ecuaţia [13.23] a particulei libere în limita valorilor mari ale lui r. Condiţiile fizice dictează folosirea undelor emergente pentru $\psi_{sc}(\mathbf{r})$. Astfel, folosindu-ne de [13.24], [13.25] şi [13.27] vedem că pentru r mare funcţia de undă de împrăştiere trebuie să satisfacă condiţia asimptotică pe frontieră

$$\psi(\mathbf{r}) \underset{r\to\infty}{\to} e^{ikz} + f(k,\theta,\phi)\frac{e^{ikr}}{r}. \qquad [13.28]$$

În paragraful 3.2 am obţinut densitatea curentului de probabilitate $\mathbf{j}$. Pentru starea staţionară [13.18] ea este dată de (vezi [3.34])

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}) = \frac{\hbar}{2mi}\left[\psi^*(\nabla\psi) - (\nabla\psi^*)\psi\right]. \qquad [13.29]$$

Operatorul gradient se poate exprima în coordonate sferice (r, θ, ϕ) aşa

$$\nabla = \frac{\partial}{\partial r}\hat{\mathbf{r}} + \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial\theta}\hat{\theta} + \frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\phi}\hat{\phi}. \qquad [13.30]$$

Deoarece termenul al doilea şi al treilea din [13.30] sunt mici când r este mare, curentul, pentru r mare, este în direcţia radială, şi folosind [13.27] curentul radial al particulelor împrăştiate în direcţia (θ, ϕ) este

$$j_r = \frac{\hbar k}{m}|f(k,\theta,\phi)|^2 / r^2. \qquad [13.31]$$

Deoarece j_r reprezintă numărul de particule ce traversează unitatea de suprafaţă transversală în unitatea de timp, iar detectorul prezintă suprafaţa $r^2 d\Omega$ în faţa fasciculului împrăştiat, numărul de particule ce intră în detector în unitatea de timp, $N d\Omega$, este

$$N\,d\Omega = \frac{\hbar k}{m}|f(k,\theta,\phi)|^2\,d\Omega. \qquad [13.32]$$

Cum $v = \hbar k/m$ este viteza particulei, folosind [13.1], [13.26] şi [13.32] se găseşte că secţiunea eficace diferenţială este dată de

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(k,\theta,\phi)|^2. \qquad [13.33]$$

13.3. Metoda undelor parţiale

În cazul particular al împrăştierii pe un potenţial central $V(r)$, sistemul este complet simetric în jurul direcţiei de incidenţă (axa z), încât funcţia de undă, deci şi amplitudinea de împrăştiere depind de A, dar nu şi de unghiul azimutal ϕ. Din acest motiv, atât $\psi(r, \theta)$, cât şi $f(k, \theta)$ se pot dezvolta în serie după polinoamele Legendre ce formează un set complet în intervalul $-1 \leq \cos\theta \leq +1$. Adică,

$$\psi(r,\theta) = \sum_{l=0}^{\infty} R_l(k,r) P_l(\cos\theta), \qquad [13.34]$$

şi

$$f(k,\theta) = \sum_{l=0}^{\infty} f_l(k) P_l(\cos\theta). \qquad [13.35]$$

Fiecare termen din seria [13.34] se numeşte *undă parţială* şi este simultan funcţie proprie pentru operatorii L^2 şi L_z pentru valorile proprii $l(l = 1)\,\hbar^2$ şi, respectiv 0. Urmând notaţia spectroscopică undele parţiale cu $l = 0,1,2,3,...$ se numesc unde $s,p,d,f,...$ În seria [13.35], *amplitudinile parţiale* $f_l(k)$ sunt determinate de funcţia radială $R_l(k, r)$, după cum se va vedea îndată. Ecuaţiile satisfăcute de funcţiile radiale se pot afla în paragraful 7.2. Aducându-ne aminte că $E = \hbar^2k^2/2m$, avem

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{d}{dr} - \frac{l(l+1)}{r^2} - U(r) + k^2\right] R_l(k,r) = 0 \qquad [13.36]$$

unde $U(r) = (2m/\hbar^2)\,V(r)$ este potenţialul redus. Pentru potenţiale cu o singularitate mai slabă în origine decât r^{-2}, comportarea lui $R_l(k, r)$ în vecinătatea lui $r = 0$ se poate determina prin dezvoltarea lui R_l într-o serie de puteri

$$R_l(k,r) = r^s \sum_{n=0}^{\infty} a_n r^n. \qquad [13.37]$$

Prin examinarea ecuaţiei pe care trebuie să o satisfacă indicii se vede că există două soluţii, una cu $s = l$, iar alta cu $s = -(l + 1)$. Deoarece funcţia de undă trebuie să fie finită peste tot, inclusiv în origine la $r = 0$, trebuie adoptată numai soluţia $s = l$. Pentru r suficient de mare, să zicem $r > d$, potenţialul $U(r)$ se poate neglija, iar ecuaţia satisfăcută de R_l devine

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{d}{dr} - \frac{l(l+1)}{r^2} + k^2\right] R_l(k,r) = 0 \qquad [13.38]$$

care este exact ecuaţia [7.59].

După cum s-a văzut în paragraful 7.3, pentru fiecare valoare l, soluţiile liniar independente ale ecuaţiei [13.38] sunt funcţiile Bessel şi Neumann sferice $j_l(kr)$ şi

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$n_l(k, r)$. Soluţia generală este o combinaţie liniară a acestor funcţii, încât funcţia radială R_l, în regiunea $r > d$ în care potenţialul se poate neglija, este dată de

$$R_l(k,r) = B_l(k)\, j_l(kr) + C_l(k)\, n_l(kr), \qquad r > d \tag{13.39}$$

unde $B(k)$ şi $C(k)$ nu depind de r. Folosind expresiile asimptotice [7.66] pentru $j_l(kr)$ şi $n_l(kr)$, avem de asemenea

$$R_l(k,r) \underset{r\to\infty}{\to} \frac{1}{kr}\left[B_l(k)\sin\left(kr - \frac{l\pi}{2}\right) - C_l(k)\cos\left(kr - \frac{l\pi}{2}\right)\right] \tag{13.40}$$

Este convenabil să rescriem această relaţie sub forma

$$R_l(k,r) \underset{r\to\infty}{\to} A_l(k)\frac{1}{kr}\sin\left(kr - \frac{l\pi}{2} + \delta_l(k)\right) \tag{13.41}$$

unde

$$A_l(k) = \left[B_l^2(k) + C_l^2(k)\right]^{1/2} \tag{13.42}$$

iar

$$\delta_l(k) = -\,\mathrm{tg}^{-1}\left[C_l(k) / B_l(k)\right]. \tag{13.43}$$

Mărimile reale $\delta_l(k)$ se numesc *defazaje* şi caracterizează intensitatea împrăştierii de către potenţialul $U(r)$ în unda parţială de ordin l la energia $E = \hbar^2k^2/2m$. Se întâmplă acest lucru fiindcă atunci când $U(r)$ ar fi zero soluţia cu sens fizic a ecuaţiei [13.26], adică aceea care se comportă în origine ca r^l, este funcţia $j_l(kr)$, iar această funcţie are forma asimptotică [13.41] cu $\delta_l(k) = 0$. Fazele se pot găsi fie dintr-o soluţie analitică, fie, dacă e necesar, dintr-o soluţie numerică a ecuaţiei [13.36], cu condiţiile pe frontieră corespunzătoare la $r = 0$.

Trebuie să legăm acum defazajele de amplitudinile undelor parţiale $f_l(k)$ şi de aici de amplitudinea de împrăştiere prin [13.35]. Întorcându-ne la [13.28] şi amintindu-ne că în cazul de faţă amplitudinea de împrăştiere $f(k, \theta)$ este independentă de ϕ, vedem că forma asimptotică a lui $\psi(r, \theta)$ la valori mari ale lui r este

$$\psi(r,\theta) \underset{r\to\infty}{\to} e^{ikz} + f(k,\theta)\frac{e^{ikr}}{r}. \tag{13.44}$$

Am văzut, în paragraful 7.3, relaţia [7.77] că termenul $\exp(ikz)$ se poate dezvolta astfel

$$e^{ikz} = \sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)\,i^l\, j_l(kr)\, P_l(\cos\theta) \tag{13.45}$$

care, după folosirea expresiei [7.66a], devine, la r mare,

$$e^{ikz} \underset{r\to\infty}{\to} \sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)\,i^l (kr)^{-1}\sin\left(kr - \frac{l\pi}{2}\right) P_l(\cos\theta). \tag{13.46}$$

Din [13.41], [13.35], [13.44] şi [13.46] rezultă că forma asimptotică a funcţiei radiale $R_l(k, r)$ este

$$R_l(k,r) \underset{r\to\infty}{\to} (2l+1)\,i^l (kr)^{-1}\sin\left(kr - \frac{l\pi}{2}\right) + r^{-1}\exp(ikr)\, f_l(k). \tag{13.47}$$

Egalând această expresie cu [13.41], găsim imediat că

$$A_l(k) = (2l+1)\,i^l \exp\left[i\delta_l(k)\right] \tag{13.48}$$

şi

B.C.U. "M. EMINESCU" IAŞI
BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$f_l(k) = \frac{2l+1}{2ik}\left\{\exp\left[2i\,\delta_l(k)\right] - 1\right\}. \qquad [13.49]$$

Trebuie să observăm că amplitudinea de împrăştiere $f(k, \theta)$ exprimată prin

$$f(k,\theta) = \sum_{l=0}^{\infty} f_l(k,\theta)\,P_l(\cos\theta) = \frac{1}{2ik}\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)\left\{\exp\left[2i\,\delta_l(k)\right] - 1\right\}P_l(\cos\theta) \qquad [13.50]$$

depinde numai de defazajele $\delta_l(k)$, nu şi de normarea particulară a funcţiei radiale exprimată prin [13.48].

Se poate vedea şi în alt mod semnificaţia defazajelor $\delta_l(k)$ şi anume rescriind forma asimptotică [13.41] a lui $R_l(k, r)$ astfel

$$R_l(k,r) \underset{r\to\infty}{\to} \frac{1}{2ik}\,A_l(k)\exp\left[i\delta_l(k)\right]\left[\frac{e^{-i(kr-l\pi/2)}}{r} - S_l(k)\frac{e^{i(kr-l\pi/2)}}{r}\right] \qquad [13.51]$$

unde

$$S_l(k) = \exp\left[2i\,\delta_l(k)\right]. \qquad [13.52]$$

În paranteza dreaptă din membrul drept al relaţiei [13.51], primul termen reprezintă o undă sferică *incidentă*, iar al doilea o undă sferică *emergentă*. Deoarece în împrăştierea elastică numărul de particule pe secundă ce intră în zona de împrăştiere trebuie să fie egal cu numărul de particule pe secundă ce părăsesc acea zonă, modulele amplitudinilor undelor *incidentă* şi *emergentă* trebuie să fie aceleaşi. Rezultă că potenţialul are ca efect numai producerea unei diferenţe de fază între undele sferice incidente şi emergente. Din [13.52] se vede că mărimea $S_l(k)$, numită *element al matricei S*, este de modul unu. Ea este interesantă deoarece se poate generaliza pentru a descrie procese de împrăştiere neelastică. Conservarea probabilităţii are ca efect cerinţa ca matricea S să fie unitară.

Secţiunea eficace totală

Secţiunea eficace totală se poate calcula în funcţie de defazajele δ_l. Din [13.2], [13.33] precum şi din faptul că amplitudinea de împrăştiere este independentă de unghiul azimutal ϕ în împrăştierea pe un potenţial central, avem mai întâi

$$\sigma_{tot} = \int |f(k,\theta)|^2\,d\Omega = 2\pi\int_{-1}^{+1} f^*(k,\theta)f(k,\theta)\,d(\cos\theta). \qquad [13.53]$$

Folosind dezvoltarea în unde parţiale [13.50] şi proprietăţile de ortogonalitate ale polinoamelor Legendre (vezi [6.80])

$$\int_{-1}^{+1} P_l(\cos\theta)\,P_{l'}(\cos\theta)\,d(\cos\theta) = \frac{2}{2l+1}\delta_{ll'} \qquad [13.54]$$

obţinem

$$\sigma_{tot} = \sum_{l=0}^{\infty}\sigma_l \qquad [13.55]$$

unde

$$\sigma_l = \frac{4\pi}{2l+1}|f_l(k)|^2 = \frac{4\pi}{k^2}(2l+1)\sin^2\delta_l. \qquad [13.56]$$

Observăm de asemenea că punând în [13.50] $\theta = 0$ şi folosindu-ne de faptul că $P_l(1) = 1$, din [13.55] şi [13.56] găsim că

BU IASI \ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\sigma_{tot} = \frac{4\pi}{k} \operatorname{Im} f(k, \theta = 0). \qquad [13.57]$$

Această relaţie este cunoscută sub numele de *teorema optică*; se poate arăta că ea rezultă din *conservarea fluxului de probabilitate*[1].

Convergenţa seriei undelor parţiale

Nici dezvoltarea [13.55] a lui σ_{tot} după *secţiunile eficace parţiale* σ_l, nici dezvoltarea [13.50] a amplitudinii de împrăştiere nu sunt folositoare, dacă seria în l nu converge suficient de rapid. Din relaţia [13.36] vedem că pe măsură ce l creşte, termenul barierei centrifugale $l(l+1)/r^2$ devine mult mai important decât potenţialul redus $U(r)$, astfel încât pentru l suficient de mare $U(r)$ se poate neglija, iar fazele δ_l corespunzătoare sau amplitudinile undelor parţiale f_l sunt neglijabile. Deoarece la energii mai mari particulele incidente vor putea penetra mai uşor bariera potenţială centrifugală, numărul undelor parţiale importante creşte pe măsura creşterii energiei.

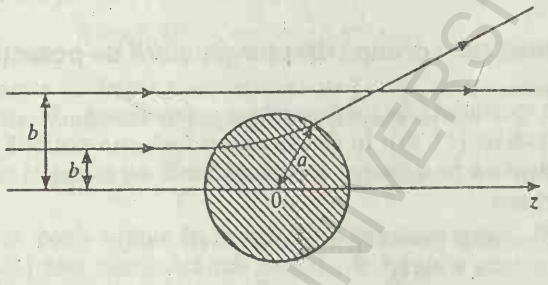


Fig.13.3 Particulele clasice cu parametru de impact b mai mare decât raza a a potenţialului nu sunt împrăştiate.

Pentru a estima numărul undelor parţiale importante se pote folosi un argument semiclasic, simplu (neriguros). Dacă potenţialul care se anulează dincolo de o anumită distanţă a, atunci în acord cu mecanica clasică, o particulă incidentă ce are parametrul de impact b va fi deflectată sau nu, după cum $b < a$ sau $b > a$ (vezi fig.13.3). Mărimea momentului cinetic clasic L al unei particule incidente de impuls p este dată de $L = bp$, astfel încât dacă $L > pa$ particula nu va fi deflectată. În limita valorilor mari ale lui l, momentul cinetic clasic L poate fi asimilat cu $\hbar l$. Folosind drept ghid această relaţie şi punând $p = \hbar k$, vedem că împrăştierea descrisă de unda parţială de ordinul l va fi mică dacă

$$l > ka. \qquad [13.58]$$

De fapt, deşi s-a obţinut această relaţie în limita clasică a valorilor mari ale lui l, ea este valabilă şi pentru valori mici ale lui l. Se mai poate arăta că, de regulă, în limita $k \to 0$ numai unda cu $l = 0$ este importantă[1]. În această limită amplitudinea de împrăştiere este independentă de unghiul de împrăştiere θ, iar secţiunea eficace diferenţială este izotropă. Definind *lungimea de împrăştiere* sub forma

$$\alpha = -\lim_{k \to 0} \frac{\operatorname{tg} \delta_0(k)}{k} \qquad [13.59]$$

[1] Pentru o discuţie detaliată, vezi Bransden (1982) sau Joachain (1983).

se vede din [13.50] că amplitudinea de împrăştiere se reduce atunci la

$$f \underset{k\to 0}{\to} -\alpha \qquad [13.60]$$

în timp ce secţiunea eficace diferenţială este dată de

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \underset{k\to 0}{\to} \alpha^2 \qquad [13.61]$$

iar secţiunea eficace totală devine

$$\sigma_{tot} \underset{k\to 0}{\to} 4\pi\alpha^2. \qquad [13.62]$$

Aceste concluzii nu se aplică în general numai potenţialelor ce se anulează la $r > a$, ci şi altor tipuri de potenţiale cu *rază scurtă de acţiune* cum ar fi cele ce descresc exponenţial cu r. În contrast, în cazul important al potenţialului coulombian $V(r) = V_0/r$, seria undelor potenţiale nu converge şi atunci trebuie folosite alte metode.

13.4. APLICAŢII ALE METODEI UNDELOR PARŢIALE

Împrăştierea pe o groapă dreptunghiulară de potenţial

Pentru un potenţial dat, defazajele se calculează, în general, din soluţia numerică a ecuaţiei radiale [13.36]. În câteva cazuri însă este posibilă o soluţie analitică, în particular la împrăştierea pe o groapă dreptunghiulară de potenţial atractiv, pentru care potenţialul redus $U(r)$ este

$$\begin{aligned} U(r) &= -U_0, \quad r < a \quad (U_0 > 0) \\ &= 0, \quad r > a. \end{aligned} \qquad [13.63]$$

În interiorul gropii ($r < a$) ecuaţia radială [13.36] este

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{d}{dr} - \frac{l(l+1)}{r^2} + K^2\right] R_l(k,r) = 0 \qquad [13.64]$$

unde s-a introdus $K^2 = k^2 + U_0$. Această ecuaţie este similară cu [13.38], înlocuindu-se doar k^2 prin K^2, iar soluţia sa regulată (finită în origine) este

$$R_l^{\mathrm{I}}(k,r) = N_l(K) j_l(Kr), \qquad r < a \qquad [13.65]$$

unde $N_l(K)$ este o constantă de normare. În regiunea exterioară, în afara gropii, soluţia generală se poate scrie ca (vezi [13.39] şi [13.43])

$$R_l^{\mathrm{E}}(k,r) = B_l(k)\left[j_l(kr) - \mathrm{tg}\,\delta_l(k) n_l(kr)\right], \qquad r > a. \qquad [13.66]$$

Cele două soluţii pentru $r < a$ şi $r > a$ se pot racorda neted, punând condiţiile

$$R_l^{\mathrm{I}}(K,a) = R_l^{\mathrm{E}}(k,a) \qquad [13.67a]$$

şi

$$\left[\frac{dR_l^{\mathrm{I}}(K,r)}{dr}\right]_{r=a} = \left[\frac{dR_l^{\mathrm{E}}(k,r)}{dr}\right]_{r=a}. \qquad [13.67b]$$

Deoarece constanta generală de normare a funcţiei de undă nu ne interesează, ci doar defazajele $\delta_l(k)$, se poate împărţi [13.67b] la [13.67a] pentru a elimina constantele N_l şi B_l. Rezolvând egalitatea în raport cu tg $\delta_l(k)$ găsim că

$$\operatorname{tg}\delta_l(k) = \frac{k j_l'(ka) j_l(Ka) - K j_l(ka) j_l'(Ka)}{k n_l'(ka) j_l(Ka) - K n_l(ka) j_l'(Ka)} \qquad [13.68]$$

unde $j_l'(x) = \mathrm{d}j_l(x)/\mathrm{d}x$ şi $n_l'(x) = \mathrm{d}n_l(x)/\mathrm{d}x$.

Deoarece împrăştierea la energie joasă este dominată de unda parţială cu $l = 0$, este foarte interesant să analizăm comportarea acesteia. Folosindu-ne de [7.64a] avem

$$\operatorname{tg}\delta_0(k) = \frac{k \operatorname{tg} Ka - K \operatorname{tg} Ka}{K + k \operatorname{tg} ka \operatorname{tg} Ka} \qquad [13.69]$$

iar secţiunea parţială pentru $l = 0$ este

$$\sigma_0 = \frac{4\pi}{k^2} \sin^2 \delta_0 = \frac{4\pi}{k^2} \frac{1}{1 + \operatorname{ctg}^2 \delta_0(k)} \qquad [13.70]$$

În vecinătatea lui $k = 0$, după cum se vede uşor din [13.69] $k \operatorname{ctg} \delta_0$ se poate dezvolta în serie sub forma

$$k \operatorname{ctg}\delta_0(k) = -\frac{1}{\alpha} + \frac{1}{2} r_0 k^2 + \ldots \qquad [13.71]$$

unde α este lungimea de împrăştiere definită de [13.9], iar constanta r_0 se numeşte *rază efectivă*. În acest caz lungimea de împrăştiere este dată de

$$\alpha = \left(1 - \frac{\operatorname{tg}\gamma}{\gamma}\right) a, \qquad \gamma = U_0^{1/2} a \qquad [13.72]$$

iar raza efectivă se poate obţine în funcţie de adâncimea gropii U_0 şi de lărgimea sa a. Dezvoltarea [13.71] este cunoscută sub numele de formula *razei efective*; se poate arăta că ea este valabilă pentru toate potenţialele cu rază scurtă.

Se vede din [13.72] că dacă $\gamma \ll 1$ atunci α este finită şi negativă. Dacă γ creşte, atunci, când $\gamma = \pi/2$, α şi σ_0 devin infinite şi se zice că avem "rezonanţă la energie zero". Această condiţie corespunde gropilor care admit doar o stare legată de tip s (vezi secţiunea 7.4). Dacă îl creştem mai departe pe γ, α este iarăşi finită, până la $\gamma = 3\pi/2$. La această valoare avem o nouă stare legată cu $l = 0$ şi secţiunea eficace este iarăşi rezonantă la energia zero. În acelaşi fel, o rezonanţă de energie zero apare ori de câte ori γ este un multiplu impar de $\pi/2$.

Rezonanţe

În general secţiunea eficace parţială de ordin l

$$\sigma_l = \frac{4\pi}{k^2}(2l+1) \frac{1}{1 + \operatorname{ctg}^2 \delta_l(k)} \qquad [13.73]$$

atinge valoarea maximă posibilă de $4\pi(2l + 1)/k^2$ dacă există o energie la care $\operatorname{ctg} \delta_l(k)$ se anulează. Dacă acest lucru se întâmplă ca rezultat al creşterii rapide a lui $\delta_l(k)$ trecând printr-un multiplu de $\pi/2$, secţiunea eficace ca funcţie de energie prezintă un maxim foarte ascuţit numit *rezonanţă*.

În vecinătatea rezonanţei, $\operatorname{ctg} \delta_l(k)$ poate fi reprezentată sub forma

$$\operatorname{ctg}\delta_l(k) = \frac{E_R - E}{\Gamma(E)/2} \qquad [13.74]$$

unde E_R este energia de rezonanţă, la care δ_l este un multiplu de $\pi/2$. Dacă $\Gamma(E)$ este o funcţie ce variază lent cu energia E, ea poate fi aproximată prin $\Gamma(E_R)$, valoarea sa la energia de rezonanţă. Folosindu-ne de [13.73] secţiunea eficace parţială ca funcţie de energie în vecinătatea rezonanţei este

$$\sigma_l(E) = \frac{4\pi}{k^2}(2l+1)\frac{\Gamma^2(E_R)/4}{(E-E_R)^2 + \Gamma^2(E_R)/4}. \qquad [13.75]$$

Ea este cunoscută sub numele de *formula de rezonanţă Breit-Wigner*; ea este ilustrată în fig.13.4. Forma ei este o lorentziană, iar $\Gamma(E_R)$ se numeşte *lărgimea rezonanţei*. Observăm că la $E = E_R$, σ_l atinge valoarea sa maximă $4\pi(2l+1)/k^2$. În practică rezonanţele se văd suprapuse pe un fond de împrăştiere provenind de la unda parţială l însăşi şi de la alte unde parţiale.

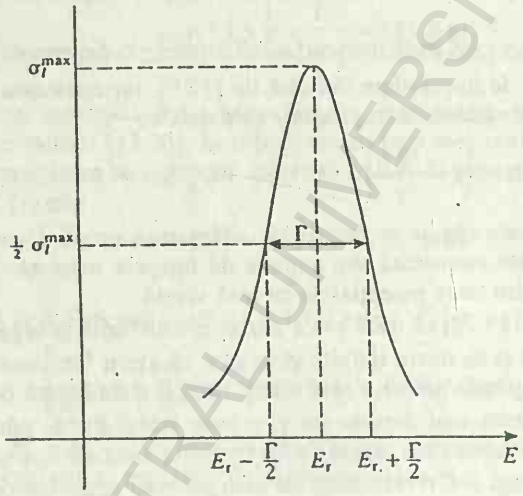


Fig.13.4 Forma secţiunii eficace parţiale σ_l în vecinătatea unei rezonanţe cu energia $E = E_r$. S-a omis fondul.

La energia de rezonanţă amplitudinea funcţiei de undă, în cuprinsul gropii de potenţial, este foarte mare, iar probabilitatea de a găsi particula împrăştiată în interiorul gropii este în mod corespunzător foarte mare. Pentru a vedea cum apare acest lucru să considerăm cazul gropii dreptunghiulare de potenţial [13.63]. Potenţialul efectiv din ecuaţia radială [13.36] pentru una parţială de ordinul l este

$$U_{eff} = U(r) + l(l+1)/r^2 \qquad [13.76]$$

şi este ilustrat în fig.13.5. Vedem că dacă la $r = a$ bariera datorită potenţialului centrifugal repulsiv $l(l+1)/r^2$ ar fi infinită, groapa de potenţial ar genera stări legate veritabile cu energiile E_1, E_2,... . În situaţia reală, atunci când bariera este finită, stările legate de deasupra barierei, ca E_2, dispar complet, dar la o energie E_R apropiată de E_1 o particulă incidentă poate fi captată în interiorul gropii într-o stare ce este aproape legată. Astfel, o rezonanţă poate fi considerată ca o *stare metastabilă*, al cărei timp de viaţă τ, care este

BUCHAREST CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

mult mai lung decât timpul de ciocnire tipic ($\sim a/v$) poate fi legat de lărgimea Γ a rezonanţei folosindu-se relaţia de nedeterminare [2.84]. Astfel, dacă $\Delta t \cong \tau$ şi $\Delta E \cong \Gamma$, avem

$$\tau \cong \hbar / \Gamma. \qquad [13.77]$$

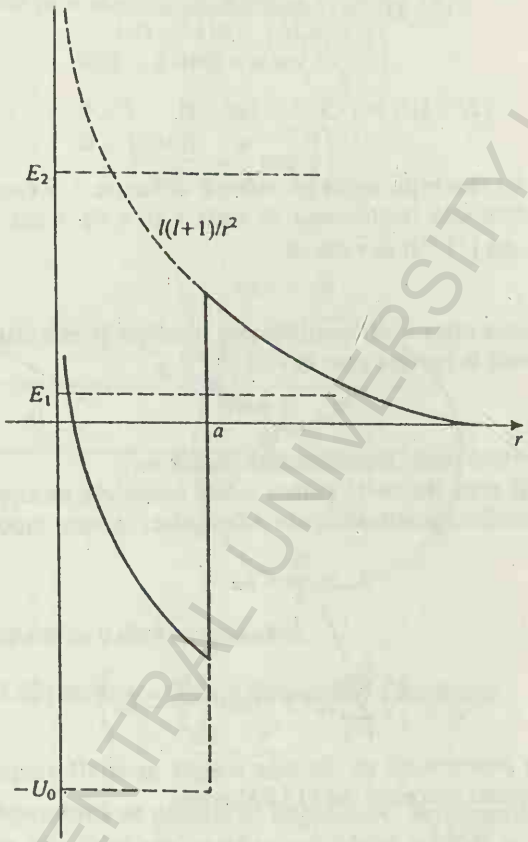


Fig.13.5 Potenţialul radial efectiv pentru cea de a l-a undă parţială ($l \neq 0$) în cazul unei gropi dreptunghiulare atractive.

Potenţialul sferei rigide

Un alt exemplu simplu, dar interesant, este potenţialul "sferă rigidă"

$$\begin{aligned} U(r) &= +\infty \quad r < a \\ &= 0 \quad\;\; r > a. \end{aligned} \qquad [13.78]$$

Deoarece particula împrăştiată nu poate penetra în zona cu $r < a$, funcţia de undă din zona exterioară, dată de [13.66], trebuie să se anuleze la $r = a$, şi astfel

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\operatorname{tg}\delta_l(k) = \frac{j_l(ka)}{n_l(ka)}. \qquad [13.79]$$

Folosind [7.65] vedem că în limita energiei joase ($ka \ll 1$)

$$\operatorname{tg}\delta_l(k) \cong -\frac{(ka)^{2l+1}}{(2l+1)!!(2l-1)!!} \qquad [13.80]$$

unde

$$\begin{aligned}(2l-1)!! &= 1\cdot 3\cdot 5\ldots(2l-1), \quad && l>0\\ &= 1, && l=0.\end{aligned} \qquad [13.81]$$

Se observă că $|\operatorname{tg}\delta_l|$ descreşte rapid pe măsură ce creşte l. Rezultă că împrăştierea la energii joase este dominată întotdeauna de unda s ($l = 0$). Cum $j_0(x) = x^{-1}\sin x$, iar $n_0(x) = -x^{-1}\cos x$, din [13.79] se vede că

$$\delta_0 = -ka. \qquad [13.82]$$

Când $k \to 0$, secţiunea eficace diferenţială este izotropă şi este dată de $d\sigma/d\Omega = a^2$, iar secţiunea eficace totală la energia zero devine

$$\sigma_{tot} \underset{k\to 0}{\to} 4\pi a^2 \qquad [13.83]$$

care este de patru ori mai mare decât valoarea clasică πa^2.

La energii mari ($ka \gg 1$) putem folosi formulele asimptotice [7.66] pentru a afla din [13.79] expresiile aproximative ale defazajelor. În acest mod se găseşte că

$$\delta_l \cong \frac{l\pi}{2} - ka \qquad [13.84]$$

astfel încât

$$\sigma_{tot} \cong \frac{4\pi}{k^2}\sum_{l=0}^{l_{max}}(2l+1)\sin^2\left(\frac{l\pi}{2}-ka\right). \qquad [13.85]$$

Luând $l_{max} = ka$, în concordanţă cu discuţia noastră generală asupra undelor parţiale şi grupând câte doi termenii succesivi din [13.85], avem

$$\begin{aligned}\sigma_{tot} \cong \frac{4\pi}{k^2}\Bigg[&\left\{\sin^2(ka)+\sin^2\left(\frac{\pi}{2}-ka\right)\right\}+\\ &+\left\{\sin^2\left(\frac{\pi}{2}-ka\right)+\sin^2(\pi-ka)\right\}+\ldots\Bigg]\cong \qquad [13.86]\\ \cong \frac{4\pi}{k^2}\sum_{l=0}^{ka}(l) &\cong 2\pi a^2.\end{aligned}$$

Este interesant să comparăm acest rezultat cu cel obţinut în mecanica clasică. În cazul unui potenţial central, în mecanica clasică unghiul de împrăştiere θ este determinat de parametrul de impact b (v. fig.13.3). Numărul particulelor împrăştiate în unitatea de timp cu unghiurile de împrăştiere între θ şi $\theta + d\theta$ este egal cu numărul particulelor incidente pe unitatea de timp cu parametrul de impact între b şi $b + db$ sau, cu alte cuvinte, numărul particulelor incidente pe unitatea de timp ce traversează inelul cu aria $2\pi b\,db$. Acest

BCU IASI | CENTRALA UNIVERSITY LIBRARY

număr este egal cu $F\,2\pi b\,db$, unde F este fluxul incident. Numărul particulelor împrăştiate în elementul de unghi solid $d\Omega = 2\pi \sin\theta\, d\theta$ în unitatea de timp este deci egal cu $N\,d\Omega = F\,2\pi b\,db$, iar din definiţia [13.1] secţiunea eficace diferenţială este

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{b}{\sin\theta}\left|\frac{db}{d\theta}\right| \qquad [13.87]$$

La împrăştierea elastică pe o sferă rigidă se obţine (vezi fig.13.6)

$$b(\theta) = a\sin\beta = a\sin\left(\frac{\pi-\theta}{2}\right) \qquad [13.88]$$

şi deci

$$\left|\frac{db(\theta)}{d\theta}\right| = \frac{a}{2}\sin\left(\frac{\theta}{2}\right). \qquad [13.89]$$

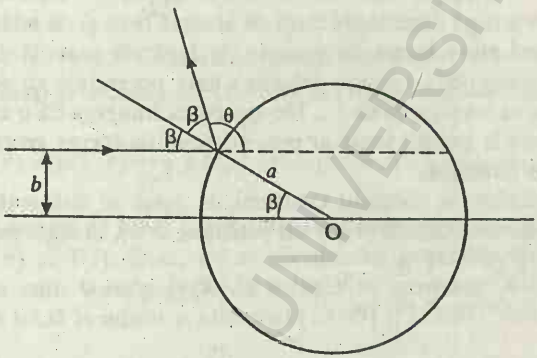


Fig.13.6 Împrăştierea clasică pe o sferă impenetrabilă.

Folosind [13.87] - [13.89] secţiunea eficace diferenţială clasică este

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{a^2}{4} \qquad [13.90]$$

şi se vede că este independentă de unghiul de împrăştiere. Secţiunea eficace totală clasică este egală cu πa^2, care este chiar aria totală a fasciculului incident ce este interceptată de ţintă. Uitându-ne înapoi la [13.86] se vede că rezultatul cuantic la energii mari este egal cu de două ori valoarea clasică. La prima vedere acest fapt este surprinzător deoarece în limita $ka \gg 1$ (adică atunci când lungimea de undă de Broglie $\lambda = 2\pi/k$ este mică în comparaţie cu mărimea ţintei) ne-am aştepta să se aplice mecanica clasică. Totuşi, întrucât potenţialul de sferă rigidă are o discontinuitate bruscă la $r = a$, împrăştierea nu poate fi tratată niciodată în stil clasic. O analiză detaliată a acestei probleme ne arată că la energii înalte ($ka \gg 1$) jumătate din secţiunea eficace totală cuantică provine din împrăştierea de tip "difracţie", produsă prin interferenţa dintre unda incidentă şi unda emergentă şi apare în jurul unui maxim ascuţit pe direcţia înainte, cu lărgimea unghiulară dată aproximativ de $1/ka$. Observăm că pe măsură ce ka devine foarte mare, împrăştierea de tip difracţie apare în astfel de unghiuri foarte înguste, încât particulele difractate nu se pot deosebi de particulele nedeflectate, cu consecinţa că bilele (macroscopice) de biliard de rază a se comportă în maniera prezisă de mecanica clasică.

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Împrăştierea nucleon-nucleon

Ca un exemplu final al metodei undelor parţiale vom lua în considerare pe scurt împrăştierea neutronilor pe protoni la energie joasă. Am văzut deja în Cap.10 că neutronul şi protonul au o singură stare legată cu energia de legătură E_B = 2,22 MeV, numită deuteron, care este o stare triplet de spin (S = 1). Nu există stare legată singlet (S = 0). Existenţa unui moment electric cuadrupolar arată că deuteronul nu se poate afla în întregime într-o stare de moment cinetic orbital zero, astfel încât forţa nucleară nu poate fi în întregime o forţă centrală. Totuşi, componenta necentrală şi proprietăţile sistemului nucleon-nucleon la energii joase se poate descrie bine printr-un potenţial central cu raza de acţiune de 2×10^{-15} m. Fiind dată această rază ne aşteptăm (Problema 13.10) ca numai împrăştierea în unda s (l = 0) să fie importantă pentru energii sub 10 MeV în sistemul centrului de masă. Forma gropii de potenţial nu este determinată de cunoaşterea energiei de legătură E_B deoarece pentru o formă şi o rază de acţiune dată, adâncimea gropii se poate ajusta pentru a ajunge la valoarea observată E_B. De exemplu, dacă raza de acţiune este $1{,}93\times10^{-15}$ m, o groapă dreptunghiulară cu această rază şi cu adâncimea de 38,5 MeV va produce o singură stare legată cu energia de legătură corectă E_B = 2,22 MeV, dar această valoare se poate obţine şi prin folosirea unor potenţiale cu adâncimi convenabile având forme gaussiene, exponenţiale, ... Ne-am putea imagina că o cunoaştere a secţiunii eficace de împrăştiere la energii joase ar putea determina forma gropii, dar vom vedea că totuşi aşa ceva nu se întâmplă.

Să considerăm, în sistemul centrului de masă al sistemului neutron-proton în starea de triplet ce interacţionează printr-un potenţial ${}^3V(r)$, ecuaţia radicală în cazul l = 0:

$$\left[\frac{d^2}{dr^2}+\frac{1}{r}\frac{d}{dr}-{}^3U(r)+k^2\right]R_0(k,r)=0 \qquad [13.91]$$

unde $k^2 = 2\mu E/\hbar^2$,

$${}^3U(r)=\frac{2\mu}{\hbar^2}{}^3V(r) \qquad [13.92]$$

iar μ este masa redusă, definită în funcţie de masele protonului şi neutronului M_p şi M_n

$$\mu=\frac{M_pM_n}{M_p+M_n}\cong\frac{1}{2}M_p. \qquad [13.93]$$

Este convenabil să lucrăm cu funcţia $y(k, r) = rR_0(k, r)$ care sastisface ecuaţia

$$\left[\frac{d^2}{dr^2}-{}^3U(r)+k^2\right]y(k,r)=0 \qquad [13.94]$$

cu condiţia pe frontieră

$$y(k,0)=0 \qquad [13.95a]$$

şi

$$y(k,r)\underset{r\to\infty}{\to}\bar{y}(k,r)=\operatorname{ctg}\left[{}^3\delta_0(k)\right]\sin kr+\cos kr \qquad [13.95b]$$

unde ${}^3\delta_0(k)$ este faza undei s (l = 0) în starea de triplet (S = 1). Ne amintim că ecuaţia radială pentru funcţia *stării legate* de triplet $Y(r)$ introdusă în paragraful 10.7 este (vezi [10.132])

$$\left[\frac{d^2}{dr^2}-{}^3U(r)+\lambda^2\right]Y(r)=0 \qquad [13.96]$$

unde $\lambda^2 = 2\mu E_B/\hbar^2$. Mai mult, funcţia $Y(r)$ satisface condiţiile de frontieră

$$Y(0) = 0 \qquad [13.97a]$$

şi

$$Y(r) \underset{r\to\infty}{\to} \bar{Y}(r) = C_2 \exp(-\lambda r) \qquad [13.97b]$$

unde C_2 este o constantă de normare.

Multiplicând [13.94] la stânga cu $Y(r)$ şi [13.96] la stânga cu $y(k, r)$ şi apoi scăzând ecuaţiile astfel obţinute, rezultă

$$Y(r)\frac{d^2}{dr^2}y(k,r) - y(k,r)\frac{d^2}{dr^2}Y(r) = -(k^2+\lambda^2)y(k,r)Y(r). \qquad [13.98]$$

Integrarea acestei ecuaţii în raport cu r, de la $r = 0$ la $r = R$, dă

$$\left[Y(r)\frac{d^2}{dr^2}y(k,r) - y(k,r)\frac{d^2}{dr^2}Y(r)\right]_0^R = -(k^2+\lambda^2)\int_0^R y(k,r)Y(r)\,dr. \qquad [13.99]$$

Formele asimptotice $\bar{y}(k, r)$ şi $\bar{Y}(r)$ satisfac ecuaţii similare cu [13.94] şi [13.96], dar cu ${}^3U(r) = 0$. Urmând acelaşi procedeu care conduce la [13.99] obţinem ecuaţia

$$\left[\bar{Y}(r)\frac{d^2}{dr^2}\bar{y}(k,r) - \bar{y}(k,r)\frac{d^2}{dr^2}\bar{Y}(r)\right]_0^R = -(k^2+\lambda^2)\int_0^R \bar{y}(k,r)\bar{Y}(r)\,dr. \qquad [13.100]$$

Observăm că ambele ecuaţii [13.99] şi [13.100] sunt independente de normarea adoptată pentru funcţiile $y(k, r)$ şi $Y(r)$. Deci, nu se pierde din generalitate dacă vom pune în [13.97b] $C_2 = 1$, aşa cum vom şi proceda în cele ce urmează. Scăzând [13.100] din [13.99] şi făcând R să tindă la infinit şi utilizând [13.95] şi [13.97], găsim că

$$k\,\mathrm{ctg}\left[{}^3\delta_0(k)\right] + \lambda = -(k^2+\lambda^2)\int_0^R \left[y(k,r)Y(r) - \bar{y}(k,r)\bar{Y}(r)\right]dr \qquad [13.101]$$

Oricare ar fi forma gropii de potenţial, produsul $y(k, r)Y(r)$ se apropie rapid de forma sa asimptotică $\bar{y}(k, r)\bar{Y}(r)$, dacă $r > a$. Rezultă că integrandul din membrul drept al relaţiei [13.101] este mare numai în regiunea în care potenţialul este mare. La energii mici în comparaţie cu adâncimea gropii, integrala este aproape independentă de k şi se poate aproxima prin valoarea sa la $k = 0$. Acest lucru ne dovedeşte că expresia $k\,\mathrm{ctg}\,[{}^3\delta_0(k)]$ satisface formula razei efective [13.71], unde lungimea de împrăştiere în cazul unui triplet ${}^3\alpha$ şi raza efectivă triplet ${}^3r_0$ sunt date de

$${}^3\alpha = \left[\lambda - \frac{1}{2}\lambda^2\,{}^3r_0\right]^{-1} \qquad [13.102]$$

iar

$${}^3r_0 = 2\int_0^R \left[y(0,r)Y(r) - \bar{y}(0,r)\bar{Y}(r)\right]dr \qquad [13.103]$$

Este clar că măsurări ale secţiunii eficace de împrăştiere pe starea triplet ($S = 1$) la energii joase determină numai cele două constante ${}^3\alpha$ şi ${}^3r_0$, dar nu determină forma gropii de potenţial. În plus, nu se poate obţine nici o informaţie suplimentară din cunoaşterea energiei stării legate, deoarece şi ea este determinată de ${}^3\alpha$ şi ${}^3r_0$ (v.secţiunea 10.7). Cum $(\lambda^2\,{}^3r_0) \ll \lambda$, se poate aproxima secţiunea eficace totală la energie joasă în starea de triplet punându-se în [13.71] şi [13.102] ${}^3r_0 = 0$. Acest procedeu este cunoscut sub numele de aproximaţia de ordinul zero

BIBLIOTECA UNIVERSITY LIBRARY

$$ {}^3\sigma(k) = \frac{4\pi}{k^2}\frac{1}{1+\mathrm{ctg}^2[{}^3\delta_0(k)]} \cong \frac{4\pi}{k^2+\lambda^2} = \frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{4\pi}{E+E_B} \qquad [13.104] $$

Deoarece E_B = 2,22 MeV, se prevede ca secţiunea eficace la energie zero să fie ${}^3\sigma(0) \approx 2\times10^{-28}$ m^2. Această valoare este mult mai mică decât secţiunea eficace observată. Totuşi, experienţele se fac cu fascicule nepolarizate ce conţine populaţii egale în cele trei stări de triplet $S = 1$ şi unica stare de singlet de spin $S = 0$. Cum sunt cu totul patru stări, 3/4 din ciocniri vor avea loc în starea de triplet, iar 1/4 în starea de singlet. Atunci secţiunea eficace observată σ este

$$ \sigma(k) = \frac{1}{4}[3\,{}^3\sigma(k) + {}^1\sigma(k)] \qquad [13.105] $$

unde ${}^3\sigma$ şi ${}^1\sigma$ sunt secţiunile eficace în stările de triplet, respectiv, singlet. Secţiunea eficace de singlet se determină printr-o formulă de rază efectivă, iar la energii joase, în aproximaţia de ordinul zero, această secţiune eficace este

$$ {}^1\sigma(k) \cong \frac{4\pi}{k^2+({}^1\alpha)^{-2}} = \frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{4\pi}{E+|{}^1E|} \qquad [13.106] $$

unde ${}^1\alpha$ este lungimea de împrăştiere în starea de singlet, iar $|{}^1E| = \hbar^2/[2\mu({}^1\alpha)^2]$. Valoarea secţiunii eficace totale la energie zero este $\sigma(0) \cong 20\times10^{-28}$ m^2, din care deducem $|{}^1\alpha| \approx 24\times10^{-15}$ m, iar energia corespunzătoare $|{}^1E| \approx 70$ keV. Datele de împrăştiere, ele singure, nu pot determina semnul lui ${}^1E$ şi deci nu pot determina dacă există sau nu o stare legată de singlet. Cum de fapt nu există vreo stare legată de singlet (lucru cunoscut din studierea proprietăţilor deuteronului), energia ${}^1E$ este pozitivă şi corespunde la ceea ce se numeşte o *stare legată virtuală*, adică o stare de energie apropiată de zero ce este aproape, dar nu riguros legată.

Se pot obţine şi alte informaţii în legătură cu sistemul nucleon-nucleon la energie joasă studiind împrăştierea proton-proton. Trebuie, în acest caz, modificate formulele de împrăştiere pentru a lua în considerare interacţia coulombiană cu rază lungă de acţiune. Cum cei doi protoni sunt fermioni identici, unda parţială pentru $l = 0$, care are simetrie spaţială trebuie să corespundă unei stări de spin (antisimetrice) de singlet iar împrăştierea la energii joase nu depinde de interacţia din starea de triplet. Detalii ale acestei analize sunt prezentate în textele de fizică nucleară, de exemplu în Burcham (1979).

13.5. MATRICEA DE TRANZIŢIE ŞI APROXIMAŢIA BORN

Metoda undelor parţiale folosită la calculul secţiunilor eficace nu este foarte convenabilă întotdeauna, dacă de exemplu numărul undelor parţiale este ridicat. Din fericire, dacă potenţialul este slab sau dacă energia este ridicată, se poate folosi teoria perturbaţiilor. Există câteva procedee pentru obţinerea, prin calcul de perturbaţie, a aproximaţiei de ordinul întâi a secţiunii eficace diferenţiale, numită *aproximaţia Born*. Procedeul concret pe care îl vom folosi aici se bazează pe teoria perturbaţiilor dependente de timp introdusă în Cap.9 şi este similar cu tratarea fotoionizării, discutată în Cap.11. Potenţialul $V(\mathbf{r})$ care apare în ecuaţia Schrödinger [13.17] nu depinde de timp, dar acest lucru, de fapt, este o idealizare, deoarece orice experienţă durează un timp finit, fiind "conectată", de exemplu, la $t = 0$ şi "deconectată" la $t = \tau$. Durata, τ, a experienţei este mare în comparaţie cu timpul pe care îl petrece orice particulă la interacţia cu ţinta (de ordinul lui a/v unde a este raza de acţiune a potenţialului), încât orice tranziţie asociată cu

conectarea sau cu deconectarea poate fi ignorată. În intervalul temporal $0 \le t \le \tau$ sistemul este descris de ecuaţia [13.17], pe care o putem rescrie sub forma

$$\left[i\hbar \frac{\partial}{\partial t} + \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right] \Psi(\mathbf{r}, t) = V(\mathbf{r}) \Psi(\mathbf{r}, t) . \qquad [13.107]$$

Deoarece interacţia $V(\mathbf{r})$ este independentă de timp, există soluţii staţionare ale acestei ecuaţii ce corespund unei energii incidente $E(k) = \hbar^2 k^2 / 2m$:

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = (2\pi)^{-3/2} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \exp[-iE(k)\, t / \hbar] \qquad [13.108]$$

unde funcţia de undă independentă de timp $\psi_k(\mathbf{r})$ este o soluţie a ecuaţiei Schrödinger [13.19] ce satisface condiţia asimptotică pe frontieră

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \underset{r \to \infty}{\to} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} + f(k, \theta, \phi) \frac{e^{ikr}}{r} \qquad [13.109]$$

şi care se reduce la [13.28] dacă se alege axa z de-a lungul lui $\hat{\mathbf{k}}$. Factorul $(2\pi)^{-3/2}$ s-a introdus în [13.108] pentru ca funcţia de undă neperturbată

$$\Phi(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t) = (2\pi)^{-3/2} \exp\{i[\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - E(k)\, t / \hbar]\} \qquad [13.110]$$

să aibă normarea standard

$$\int \Phi^*(\mathbf{k}', \mathbf{r}, t)\, \Phi(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t)\, d\mathbf{r} = \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}') . \qquad [13.111]$$

Funcţiile $\Phi(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t)$ formează un set complet astfel încât soluţia exactă $\Psi(\mathbf{r}, t)$ se poate dezvolta sub forma

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \int C(\mathbf{k}, t)\, \Phi(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t)\, d\mathbf{k} . \qquad [13.112]$$

Să introducem această dezvoltare în membrul stâng al relaţiei [13.107]. Multiplicând la stânga ambii membri ai acestei relaţii cu $\Phi^*(\mathbf{k}', \mathbf{r}, t)$ integrând pe tot spaţiul şi folosind expresia [13.111] împreună cu faptul că funcţiile de undă neperturbate [13.110] satisfac ecuaţia [13.107] cu $V = 0$, găsim

$$i\hbar\, \dot{C}(\mathbf{k}', t) = \int \Phi^*(\mathbf{k}', \mathbf{r}, t) V(\mathbf{r}) \Psi(\mathbf{r}, t)\, d\mathbf{r} \qquad [13.113a]$$

sau, folosind [13.108] şi [13.110],

$$i\hbar\, \dot{C}(\mathbf{k}', t) = (2\pi)^{-3} \exp\{i[E(k') - E(k)]\, t / \hbar\} \int \exp(-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}) V(\mathbf{r})\, \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})\, d\mathbf{r} . \qquad [13.113b]$$

Integrala

$$T(\mathbf{k}', \mathbf{k}) = \int \exp(-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}) V(\mathbf{r})\, \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})\, d\mathbf{r} \qquad [13.114]$$

ce apare în membrul drept al lui [13.113.*b*] se numeşte *elementul matricei de tranziţie.* Ecuaţia [13.113] este valabilă într-un interval $0 \le t \le \tau$. Pentru $t < 0$, amplitudinile $C(\mathbf{k}', t)$ sunt toate nule, şi integrând în raport cu t de la 0 la τ, găsim că

$$C(\mathbf{k}', t) = (2\pi)^{-3} (\hbar\omega)^{-1} [1 - \exp(i\omega\tau)]\, T(\mathbf{k}', \mathbf{k}) \qquad [13.115]$$

unde

$$\omega = \frac{E(k') - E(k)}{\hbar} . \qquad [13.116]$$

Rata $W(\mathbf{k}')d\mathbf{k}'$ a tranziţiei pentru împrăştierea într-o stare finală neperturbată în care vectorul de undă $\mathbf{k}'$ se află în intervalul de la $\mathbf{k}'$ la $\mathbf{k}'+ d\mathbf{k}'$ este atunci

$$W(\mathbf{k}')\,d\mathbf{k}' = \tau^{-1}\left|C(\mathbf{k}',\tau)\right|^2 d\mathbf{k}' = \\ = (2\pi)^{-6}\hbar^{-2}\left|T(\mathbf{k}',\mathbf{k})\right|^2 2[F(\tau,\omega)/\tau]\,d\mathbf{k}' \qquad [13.117]$$

unde $F(\tau, \omega) = (1 - \cos \omega\tau)/\omega^2$ este funcţia introdusă în [9.25]. Pentru τ mare, $[F(\tau\omega)/\tau]$ devine egal cu $\pi\delta(\omega)$ (vezi [9.27]) fapt ce exprimă că au loc numai tranziţii ce conservă energia. Direcţia lui $\mathbf{k}'$ este direcţia de propagare a particulei împrăştiate. Fie (θ, ϕ) unghiurile polare ale lui $\mathbf{k}'$ în raport cu direcţia de incidenţă şi fie $d\Omega = \sin\theta\, d\theta d\phi$. Avem, atunci

$$d\mathbf{k}' = k'^2\, dk'\, d\Omega = \frac{mk'}{\hbar}\, d\omega\, d\Omega \qquad [13.118]$$

unde am folosit [13.116] şi relaţia $E(k') = \hbar^2k'^2/2m$ pentru a deduce relaţia $d\omega/dk' = (\hbar k'/m)dk'$. Rata tranziţiei în împrăştierea în elementul de unghi solid $d\Omega$ în direcţia (θ, ϕ) se poate obţine prin integrare peste ω. Adică

$$W\,d\Omega = (2\pi)^{-6}\hbar^{-2}\left(\frac{m}{\hbar}\right)d\Omega\int\left|T(\mathbf{k}',\mathbf{k})\right|^2 2\pi\delta(\omega)\,k\,d\omega = \\ = (2\pi)^{-5}m\hbar^{-3}\left|T(\mathbf{k}',\mathbf{k})\right|^2 k'\,d\Omega \qquad [13.119]$$

unde acum $E(k') = E(k)$, adică $k' = k$. Pentru a calcula secţiunea eficace diferenţială trebuie să-l împărţim pe W prin fluxul incident. Cu normarea dată de [13.111] acest flux este egal cu $(2\pi)^{-3}v = (2\pi)^{-3}\hbar k/m$. Şi deci

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{(2\pi)^3 m}{\hbar k}W = (2\pi)^{-2}m^2\hbar^{-4}\left|T(\mathbf{k}',\mathbf{k})\right|^2. \qquad [13.120]$$

Rezultatul este exact, până acum nefăcându-se nici o aproximaţie. Comparând pe [13.120] cu [13.33], vedem că

$$\left|f(k,\theta,\phi)\right|^2 = (2\pi)^{-2}m^2\hbar^{-4}\left|T(\mathbf{k}',\mathbf{k})\right|^2 \qquad [13.121]$$

astfel încât cu o alegere convenabilă a fazei se poate scrie

$$f(k,\theta,\phi) = -\frac{m}{2\pi\hbar^2}\int \exp(-i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r})\,V(\mathbf{r})\,\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})\,d\mathbf{r} = \\ = \frac{1}{4\pi}\int \exp(-i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r})\,U(\mathbf{r})\,\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})\,d\mathbf{r} \qquad [13.122]$$

unde ne amintim că vectorul $\mathbf{k}'$ are coordonatele polare $(k, \theta\ \phi)$, axa polară z fiind de-a lungul direcţiei de incidenţă $\hat{\mathbf{k}}$.

Prima aproximaţie Born

Pentru a obţine aproximaţia de ordinul întâi în teoria perturbaţiilor pentru matricea de tranziţie $T^B(\mathbf{k}',\mathbf{k})$, numită şi *prima aproximaţie Born*, presupunem că funcţia de undă $\psi_k(\mathbf{r})$ se poate aproxima prin unda incidentă neperturbată $\exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})$.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

După substituirea ei în [13.114]

$$T^{B}(\mathbf{k}', \mathbf{k}) = \int \exp(-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r})\, V(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})\, d\mathbf{r} = \\ = \int \exp(i\Delta \cdot \mathbf{r})\, V(\mathbf{r})\, d\mathbf{r} \qquad [13.123]$$

unde în a doua linie s-a introdus vectorul de undă al transferului de impuls

$$\Delta = \mathbf{k} - \mathbf{k}', \qquad [13.124]$$

$\hbar\Delta$ fiind transferul de impuls. Deoarece în cazul împrăştierii elastice, luată aici în consideraţie, $k = k'$ şi $\mathbf{k}\cdot\mathbf{k}' = k^2 \cos\theta$, mărimea lui Δ este

$$\Delta = 2k \sin\frac{\theta}{2} \qquad [13.125]$$

unde θ este unghiul de împrăştiere. Vedem din [13.122] că prima aproximaţie Born la amplitudinea de împrăştiere este

$$f^{B} = -\frac{1}{4\pi}\int \exp(i\Delta \cdot \mathbf{r})\, U(\mathbf{r})\, d\mathbf{r}. \qquad [13.126]$$

Din [13.123] şi [13.126] se vede că mărimile T^{B} şi f^{B} ale primei aproximaţii Born sunt proporţionale cu transformata Fourier a potenţialului $V(\mathbf{r})$. Observăm de asemenea că secţiunea eficace diferenţială în prima aproximaţie Born

$$\frac{d\sigma^{B}}{d\Omega} = |f^{B}|^2 \qquad [13.127]$$

rămâne neschimbată la schimbarea semnului potenţialului.

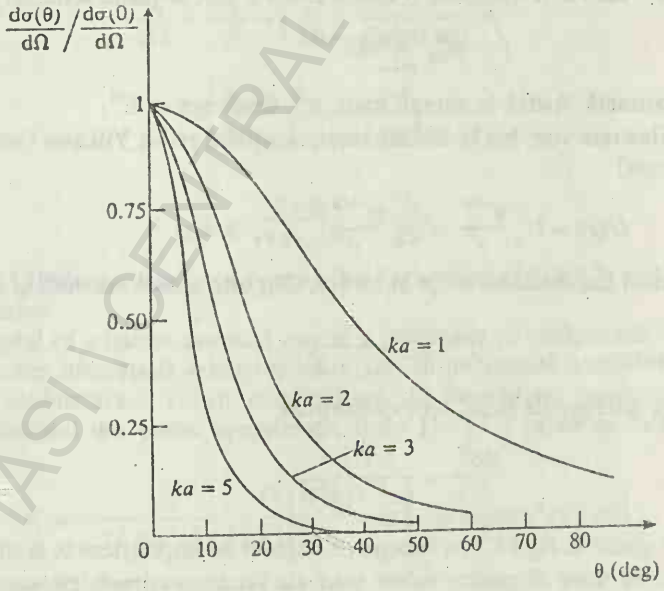


Fig.13.7 Secţiunea eficace diferenţială în prima aproximaţie Born la împrăştierea pe un potenţial Yukawa [13.132], pentru diferite valori ale lui *ka*.

BCU IASI | CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Să luăm în considerare cazul special al potenţialelor *centrale*. Integralele unghiulare din [13.126] se pot efectua cu uşurinţă. Luând ca axă polară pe Δ şi notând prin (α, β) unghiurile polare ale lui **r** în raport cu această axă, avem

$$f^{B}(\Delta) = -\frac{1}{4\pi}\int_0^{\infty} r^2 U(r)\,dr \int_0^{\pi} \sin\alpha\,d\alpha \int_0^{2\pi} \exp(i\Delta r\cos\alpha)\,d\beta =$$

$$= -\frac{1}{2}\int_0^{\infty} r^2 U(r)\,dr \int_{-1}^{+1} \exp(i\Delta r\cos\alpha)\,d(\cos\alpha) = \qquad [13.128]$$

$$= -\frac{1}{\Delta}\int_0^{\infty} r\sin(\Delta r)\,U(r)\,dr.$$

Se vede că această mărime este reală şi depinde de k (adică de energie), precum şi de unghiul de împrăştiere θ numai prin mărimea Δ a vectorului de transfer. Secţiunea eficace totală corespunzătoare este dată, în prima aproximaţie Born, de

$$\sigma_{tot}^{B}(k) = 2\pi\int_0^{\pi} \left|f^{B}(\Delta)\right|^2 \sin\theta\,d\theta =$$

$$= \frac{2\pi}{k^2}\int_0^{2k} \left|f^{B}(\Delta)\right|^2 \Delta\,d\Delta \qquad [13.129]$$

unde s-a folosit faptul că $\sin\theta\,d\theta = \Delta d\Delta/k^2$ (v.[13.125]). Merită de observat că, din [13.129], avem

$$\lim_{k\to\infty}\left[k^2\sigma_{tot}^{B}(k)\right] = 2\pi\int_0^{\pi} \left|f^{B}(\Delta)\right|^2 \Delta\,d\Delta \qquad [13.130]$$

Deoarece membrul drept al relaţiei [13.130] este independent de k, rezultă că σ_{tot}^{B} este proporţional cu k^{-2} când k devine mare. Fiindcă $E = \hbar^2k^2/2m$ se poate scrie, de asemenea

$$\sigma_{tot}^{B} \underset{E\to\infty}{\approx} AE^{-1} \qquad [13.131]$$

unde A este o constantă. Astfel, la energii mari, σ_{tot}^{B} descreşte ca E^{-1}.

Ca o ilustrare vom lua în considerare potenţialul redus Yukawa (sau potenţialul coulombian ecranat)

$$U(r) = U_0\frac{e^{-\alpha r}}{r} = U_0\frac{e^{-r/a}}{r}, \qquad a = \alpha^{-1}. \qquad [13.132]$$

Evaluarea integralei din membrul drept al lui [13.128] este atunci imediată şi se obţine

$$f^{B} = -\frac{U_0}{\alpha^2 + \Delta^2} \qquad [13.133]$$

Secţiunea eficace diferenţială Born, corespunzătoare

$$\frac{d\sigma^{B}}{d\Omega} = \frac{U_0^2}{(\alpha^2 + \Delta^2)^2} \qquad [13.134]$$

este reprezentată grafic în fig.13.7 ca funcţie de unghiul de împrăştiere θ, la diferite valori ale lui $ka = k/\alpha$. Se vede că pentru valori mari ale lui ka secţiunea eficace diferenţială [13.134] este concentrată în esenţă în limitele unui con pe direcţia înainte cu deschiderea unghiulară $\delta\theta \approx (ka)^{-1}$. Această comportare reprezintă o consecinţă directă a expresiei [13.126] şi a faptului că transformata Fourier a funcţiei $U(r)$, care este neglijabilă pentru

UAIC IASI | CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$r \geq a$, este apreciabilă numai pentru acele valori ale lui Δ pentru care $\Delta \cong a^{-1}$, corespunzătoare unghiurilor de împrăştiere $\theta \leq (ka)^{-1}$ (vezi [13.125]).

Potenţialul coulombian

Forma asimptotică [13.28] a funcţiei de undă de împrăştiere se aplică potenţialelor care descresc mai repede decât r^{-1} când $r \to \infty$ şi deci nu şi potenţialului coulombian al interacţiei între sarcinile q_A şi q_B:

$$V_c(r) = \frac{q_A q_B}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{r}. \qquad [13.135]$$

Cu toate acestea se poate obţine amplitudinea de împrăştiere şi secţiunea eficace diferenţială în prima aproximaţie Born şi pentru acest potenţial, făcând ca, în rezultatele obţinute mai înainte pentru potenţialul Yukawa, α să tindă către zero. Scriind potenţialul coulombian redus corespunzător lui [13.135] ca

$$U_c(r) = \frac{U_0}{r}, \qquad U_0 = \frac{2m}{\hbar^2}\frac{q_A q_B}{4\pi\varepsilon_0} \qquad [13.136]$$

amplitudinea de împrăştiere coulombiană în prima aproximaţie Born, luând în [13.133] limita $\alpha \to 0$, este

$$f_c^B = -\frac{U_0}{\Delta^2}. \qquad [13.137]$$

Secţiunea eficace diferenţială corespunzătoare în prima aproximaţie Born pentru împrăştierea coulombiană este dată de

$$\frac{d\sigma_c^B}{d\Omega} = \frac{U_0^2}{\Delta^4} = \left(\frac{\gamma}{2k}\right)^2 \frac{1}{\sin^4(\theta/2)} = \left(\frac{q_A q_B}{4\pi\varepsilon_0}\right)^2 \frac{1}{16E^2\sin^4(\theta/2)} \qquad [13.138]$$

unde

$$\gamma = \frac{q_A q_B}{(4\pi\varepsilon_0)\hbar v} = \frac{U_0}{2k}. \qquad [13.139]$$

Rezultatul [13.138] este identic cu formula lui Rutherford obţinută în 1911 prin folosirea mecanicii clasice.

Faptul că o tratare cuantică *exactă* a potenţialului coulombian [2] ne dă pentru secţiunea eficace diferenţială *acelaşi* rezultat [13.138] reprezintă o trăsătură remarcabilă a împrăştierii coulombiene. Totuşi amplitudinea de împrăştiere coulombiană exactă f_c diferă de rezultatul din prima aproximaţie Born [13.137] printr-un factor de fază. Se găseşte că

$$f_c = -\frac{\gamma}{2k\sin^2(\theta/2)}\frac{\Gamma(1+i\gamma)}{\Gamma(1-i\gamma)}\exp\{-i\gamma\log[\sin^2(\theta/2)]\} \qquad [13.140]$$

unde prin Γ s-a notat funcţia gamma.

[2] Vezi Bransden (1983) şi Joachain (1983).

BCU IAŞI - CENTRALA UNIVERSITARĂ LIBRARY

Formula împrăştierii Rutherford pe un potenţial coulombian [13.128] prezintă şi alte trăsături remarcabile. Într-adevăr, secţiunea eficace diferenţială [13.138] nu depinde de *semnul* potenţialului. Această trăsătură este evidentă în cazul primei aproximaţii Born, dar neobişnuită dacă ţinem cont că formula Rutherford este de fapt un rezultat exact. Mai mult, întrucât energia E şi unghiul de împrăştiere θ intră în factori separaţi, secţiunea eficace diferenţială Rutherford [13.138] este la *orice* unghi scalată cu factorul $(q_A\, q_B/16\pi\varepsilon_0 E)^2$, astfel încât distribuţia unghiulară este independentă de energie. De observat, de asemenea, că la unghi θ fix secţiunea eficace diferenţială este proporţională cu E^{-2}. În sfârşit, secţiunea eficace diferenţială [13.138] este infinită pentru direcţia înainte ($\theta = 0$) unde diverge ca θ^{-4}. În consecinţă, secţiunea eficace totală nu este bine definită pentru o împrăştiere coulombiană pură. Totuşi, când considerăm procesele reale de împrăştiere, trebuie să ţinem cont că toate potenţialele coulombiene suferă modificări la distanţe mari datorită efectelor de ecranare a celorlalte sarcini. Ca rezultat al acestei ecranări secţiunea eficace diferenţială *cuantică* [3] devine finită pe direcţia înainte iar secţiunea eficace totală corespunzătoare este atunci bine definită.

13.6. CIOCNIRI ÎNTRE PARTICULE IDENTICE

Ciocnirile între particule identice sunt în mod special interesante pentru că pot ilustra direct diferenţele fundamentale între mecanicele clasică şi cuantică. Vom examina mai întâi ciocnirea elastică a doi bozoni identici fără spin, iar apoi vom analiza ciocnirile elastice între doi fermioni identici de spin 1/2.

Împrăştierea a doi bozoni identici fără spin

Să considerăm împrăştierea elastică a doi bozoni identici de masă m. Pentru simplitate vom trata numai cazul bozonilor fără spin. Lucrăm în sistemul centrului de masă, în care ecuaţia Schrödinger independentă de timp este

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + V(\mathbf{r})\right]\psi(\mathbf{r}) = E\,\psi(\mathbf{r}) \qquad [13.141]$$

unde $\mu = m/2$ este masa redusă iar $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$ este vectorul de poziţie relativ al celor două particule participante la ciocnire. Acest proces este ilustrat în fig.13.8 în sistemul centrului de masă. Două particule identice 1 şi 2 se apropie una de cealaltă mergând paralel cu axa z în direcţii opuse. După o ciocnire elastică, viteza fiecărei îşi modifică direcţia, dar rămâne neschimbată ca mărime. Un detector numără particulele împrăştiate în direcţia caracterizată de unghiurile polare (θ, ϕ). Deoarece particulele 1 şi 2 sunt identice, nu există nici un mijloc de a decide dacă o particulă înregistrată de detector rezultă dintr-un eveniment de ciocnire în care particula 1 este împrăştiată în direcţia (θ, ϕ) (vezi fig.13.8 *a*), ori dintr-un proces de ciocnire în care particula 2 este împrăştiată în acea direcţie, încât particula 1 este împrăştiată în direcţia opusă $(\pi-\theta, \phi+\pi)$ (vezi fig.13.8 *b*).

În mecanica clasică, secţiunea eficace diferenţială la împrăştierea în direcţia (θ, ϕ) ar fi pur şi simplu suma secţiunilor eficace diferenţiale pentru observarea particulei 1 şi a particulei 2 în acea direcţie. Dacă acelaşi lucru s-ar întâmpla şi în mecanica cuantică, am obţine pentru secţiunea eficace diferenţială rezultatul "clasic"

[3] Merită să notăm că în mecanica clasică secţiunea eficace totală nu există pentru nici un potenţial ce nu se anulează strict dincolo de o anumită distanţă.

$$\frac{d\sigma_{cl}}{d\Omega} = |f(\theta,\phi)|^2 + |f(\pi-\theta,\phi+\pi)|^2 \qquad [13.142]$$

unde $f(\theta, \phi)$, amplitudinea de împrăştiere pe direcţia (θ, ϕ) în sistemul centrului de masă

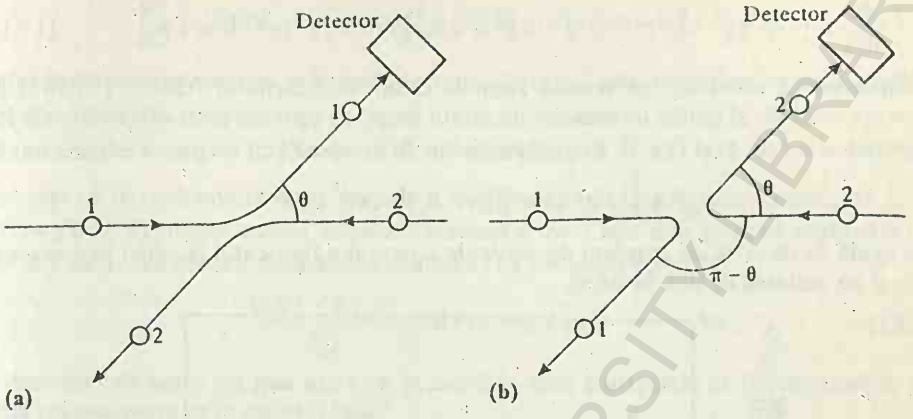


Fig.13.8 Împrăştierea particulelor identice în sistemul centrului de masă.

este legată de comportarea asimptotică a soluţiei $\psi(\mathbf{r})$ a ecuaţiei [13.141], ce satisface condiţia la limită uzuală

$$\psi(\mathbf{r}) \underset{r\to\infty}{\to} e^{ikz} + f(\theta,\phi)\frac{e^{ikr}}{r} \qquad [13.143]$$

şi unde, pentru a simplifica notaţia, am omis dependenţa de k a amplitudinii de împrăştiere. Totuşi, vom arăta acum că expresia [13.142] a secţiunii eficace diferenţiale este incorectă. Într-adevăr, s-a văzut în Cap.10 că funcţiile de undă ce descriu sistemele de particule identice trebuie să fie simetrizate corect în raport cu permutarea particulelor identice. În particular, o funcţie de undă ce descrie un sistem de bozoni identici trebuie să fie complet simetrică. Astfel, în cazul a două particule identice fără spin funcţia de undă trebuie să fie *simetrică* în raport cu permutarea coordonatelor spaţiale a celor două particule. Dar permutarea $\mathbf{r}_1 \leftrightarrow \mathbf{r}_2$ corespunde cu înlocuirea vectorului relativ de poziţie $\mathbf{r}$ prin $-\mathbf{r}$, ceea ce în coordonate polare corespunde la înlocuirea lui (r, θ, ϕ) prin $(r, \pi - \theta, \phi + \pi)$. Funcţia de undă $\psi(\mathbf{r})$ care satisface condiţia pe frontieră [13.143] nu are simetria cerută, dar combinaţia simetrică

$$\psi_+(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r}) + \psi(-\mathbf{r}) \qquad [13.144]$$

este şi ea o soluţie a ecuaţiei Schrödinger [13.141] şi are simetria cerută: $\psi_+(-\mathbf{r}) = \psi_+(\mathbf{r})$. Folosindu-ne de [13.143] se vede că forma asimptotică a lui $\psi_+(\mathbf{r})$ este

$$\psi_+(\mathbf{r}) \underset{r\to\infty}{\to} \left[e^{ikz} + e^{-ikz}\right] + \left[f(\theta,\phi) + f(\pi-\theta,\phi+\pi)\right]\frac{e^{ikr}}{r} \qquad [13.145]$$

Amplitudinea undei sferice emergente este amplitudinea simetrizată

$$f_+(\theta,\phi) = f(\theta,\phi) + f(\pi-\theta,\phi+\pi) \qquad [13.146]$$

astfel încât secţiunea eficace diferenţială este

BCU IAŞI / CAROL I UNIVERSITY LIBRARY

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left|f(\theta,\phi) + f(\pi-\theta,\phi+\pi)\right|^2 \qquad [13.147]$$

un rezultat pe care îl putem scrie sub forma

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left|f(\theta,\phi)\right|^2 + \left|f(\pi-\theta,\phi+\pi)\right|^2 + 2\,\mathrm{Re}\left[f(\theta,\phi)f^*(\pi-\theta,\phi+\pi)\right] \qquad [13.148]$$

E important să observăm că această formulă diferă de rezultatul "clasic" [13.142] prin prezenţa celui de-al treilea termen din membrul drept, ce provine dintr-o *interferenţă* între amplitudinile $f(\theta, \phi)$ şi $f(\pi-\theta, \phi+\pi)$. Remarcăm de asemenea că secţiunea eficace totală

$$\sigma_{tot} = \int \left|f(\theta,\phi) + f(\pi-\theta,\phi+\pi)\right|^2 d\Omega \qquad [13.149]$$

este egală cu de două ori numărul de particule scoase din fasciculul incident în unitatea de timp şi pe unitatea de flux incident.

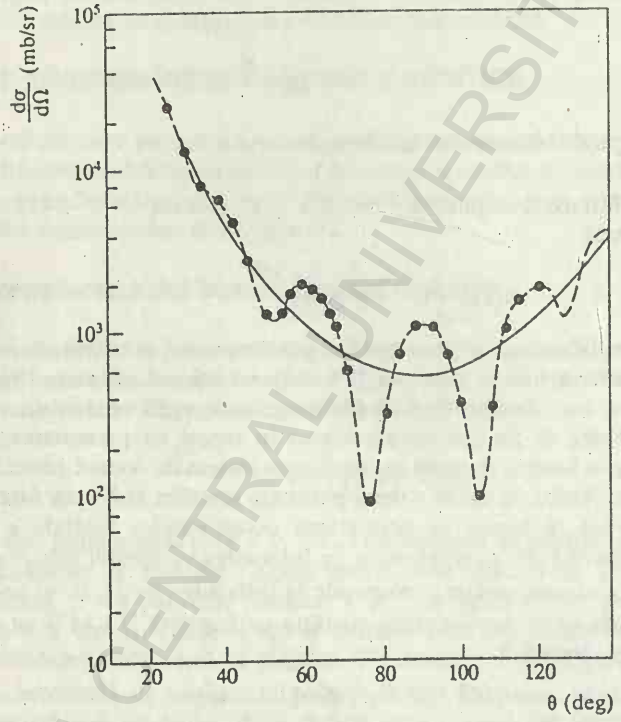


Fig.13.9 Secţiunea eficace diferenţială (în mb/sr, unde 1 mb ≡ 1 milibarn = 10^{-31} m^2) corespunzătoare împrăştierii elastice a două nuclee de ^{12}C care au, în sistemul centrului de masă, energia de 5 MeV. Linia punctată reprezintă rezultatele obţinute prin folosirea formulei Mott [13.157]. Linia plină reprezintă secţiunea eficace diferenţială "clasică" obţinută prin omiterea din [13.157] a termenului de interferenţă. Punctele reprezintă rezultatele experimentale ale lui D.A.Bromley, J.A.Kuehner şi E.Almqvist.

În cazul mai simplu în care potenţialul de interacţie este central, amplitudinea de împrăştiere este independentă de unghiul azimutal ϕ. Secţiunea eficace diferenţială [13.147] se reduce atunci la

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left|f(\theta) + f(\pi - \theta)\right|^2 \qquad [13.150]$$

sau

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left|f(\theta)\right|^2 + \left|f(\pi - \theta)\right|^2 + 2\,\mathrm{Re}\left[f(\theta) f^*(\pi - \theta)\right]. \qquad [13.151]$$

astfel încât împrăştierea în sistemul centrului de masă este simetrică în jurul unghiului $\theta = \pi/2$. Deoarece

$$P_l[\cos(\pi - \theta)] = (-1)^l P_l(\cos\theta) \qquad [13.152]$$

este clar că dezvoltarea în unde parţiale a amplitudinii de împrăştiere simetrizate $f_+(\theta) = f(\theta) + f(\pi - \theta)$ conţine numai momente cinetice *pare*. Chiar mai mult, să observăm că la $\theta = \pi/2$ secţiunea eficace diferenţială cuantică [13.150] este egală cu

$$\frac{d\sigma(\theta = \pi/2)}{d\Omega} = 4\left|f(\theta = \pi/2)\right|^2 \qquad [13.153]$$

şi deci este de patru ori mai mare ca în cazul în care particulele ar fi discernabile şi de două ori mai mare ca în cazul "clasic"

$$\frac{d\sigma_{cl}(\theta = \pi/2)}{d\Omega} = 2\left|f(\theta = \pi/2)\right|^2 \qquad [13.154]$$

care rezultă din [13.142]. Dacă, în plus, există numai împrăştiere în unda s ($l = 0$), în aşa fel încât amplitudinea de împrăştiere f este izotropă, din [13.150] se vede că la ciocnirea a doi bozoni fără spin secţiunea eficace diferenţială este de patru ori mai mare decât dacă s-ar ciocni particule discernabile şi de două ori mai mare decât rezultatul clasic [13.142].

Efectele neclasice ce se datoresc termenului de interferenţă [13.148] se pot ilustra într-o manieră simplă şi pregnantă în cazul *împrăştierii coulombiene*. Să considerăm doi bozoni identici fără spin, de sasrcină Ze, ce interacţionează numai prin forţele coulombiene. Acesta ar fi cazul, spre exemplu, al împrăştierii a două nuclee identice fără spin (de exemplu, împrăştierea a două particule alfa sau a două nuclee ^{12}C) la energii de ciocnire suficient de joase ca forţele nucleare dintre cele două particule din ciocnire să se neglijeze datorită prezenţei barierei coulombiene. Ecuaţia [13.150] se citeşte acum

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left|f_c(\theta) + f_c(\pi - \theta)\right|^2 \qquad [13.155]$$

unde $f_c(\theta)$ este amplitudinea coulombiană de împrăştiere [13.140]. Vom avea, deci

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{\gamma}{2k}\right)^2 \left| \frac{\exp\left\{-2i\gamma \log[\sin^2(\theta/2)]\right\}}{\sin^2(\theta/2)} + \frac{\exp\left\{-2i\gamma \log[\cos^2(\theta/2)]\right\}}{\cos^2(\theta/2)} \right|^2 \qquad [13.156]$$

sau

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{\gamma}{2k}\right)^2 \left[\mathrm{cosec}^4(\theta/2) + \sec^4(\theta/2) + 2\,\mathrm{cosec}^2(\theta/2)\sec^2(\theta/2)\cos\left\{2\gamma \log[\mathrm{tg}(\theta/2)]\right\}\right] \qquad [13.157]$$

unde (v. [13.139])

$$\gamma = \frac{(Ze)^2}{(4\pi\varepsilon_0)\hbar v}. \qquad [13.158]$$

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Rezultatul [13.157] se numeşte formula *lui Mott a împrăştierii coulombiene a doi bozoni identici fără spin.* Calculul clasic corespunzător ar da primii doi termeni din membrul drept al formulei [13.157] în timp ce formula Rutherford [13.158], ce se aplică împrăştierii coulombiene a două particule *distincte*, se obţine reţinând doar primul termen din membrul drept al [13.157]. Observăm că termenul de interferenţă (al treilea termen din membrul drept al [13.157]) oscilează faţă de zero pe măsură ce creşte γ şi (sau) ne depărtăm de unghiul $\theta = \pi/2$. La limita $\gamma \gg 1$, secţiunea eficace diferenţială [13.157], mediată pe un unghi solid $d\Omega$ mic, tinde către secţiunea eficace clasică. Se verifică, de asemenea, că la $\theta = \pi/2$ secţiunea eficace reală (cuantică) [13.157] este de două ori mai mare decât cea clasică.

Ca exemplu, să considerăm împrăştierea elastică a două nuclee ^{12}C fără spin cu energia cinetică în sistemul centrului de masă de 5 MeV. Vitezele relative corespunzătoare a celor două particule în ciocnire este $v \cong 1{,}3\times10^{7}$ ms^{-1}, şi cum $Z = 6$ în cazul nucleului de carbon $\gamma \cong 6$. Cum se vede din fig.13.9, datele experimentale sunt în concordanţă excelentă cu formula lui Mott [13.157] şi demonstrează foarte clar prezenţa termenului neclasic de interferenţă.

Împrăştierea a doi fermioni identici cu spin 1/2

Împrăştierea fermionilor identici este mai dificil de analizat decât cea a bozonilor fără spin, din cauza complicaţiilor ce se datoresc spinului. Ca să simplificăm lucrurile, să considerăm numai cazul a doi fermioni identici de spin 1/2 ce interacţionează prin forţe *centrale*. Deoarece interacţiunea este diferită, în general, pentru stările de spin de singlet ($S = 0$) şi de triplet ($S = 1$) ale celor doi fermioni, vom pleca cu două amplitudini de împrăştiere (nesimetrizate) $f_s(\theta)$ şi $f_t(\theta)$ ce corespund cazurilor singlet, respectiv triplet.

Funcţia de undă totală ce descrie sistemul de doi fermioni identici de spin 1/2 trebuie să fie *antisimetrică* la permutarea celor două particule, adică atunci când toate coordonatele lor (de poziţie şi de spin) se schimbă între ele. Dacă, acum, sistemul este într-o stare de *singlet* de spin ($S = 0$), partea de spin a funcţiei de undă este dată de [6.301] şi este antisimetrică. Deci, partea spaţială a funcţiei de undă trebuie să fie simetrică la schimbul vectorilor de poziţie $\mathbf{r}_1$ şi $\mathbf{r}_2$ ai celor două particule. Rezultă că amplitudinea de împrăştiere simetrizată este, în starea de singlet,

$$f_{s+} = f_s(\theta) + f_s(\pi - \theta) \qquad [13.159]$$

iar secţiunea eficace diferenţială în starea de singlet de spin este

$$\frac{d\sigma_s}{d\Omega} = \left| f_s(\theta) + f_s(\pi - \theta) \right|^2 . \qquad [13.160]$$

Dacă, pe de altă parte, cei doi fermioni de spin 1/2 sunt în starea de triplet ($S = 1$) cele trei funcţii de spin corespunzătoare [6.302] sunt simetrice la schimbarea spinilor celor două particule. Partea spaţială a funcţiei de undă trebuie să fie antisimetrică la schimbarea vectorilor de poziţie $\mathbf{r}_1$ şi $\mathbf{r}_2$, astfel încât amplitudinea de împrăştiere simetrizată în starea de triplet este dată de

$$f_{t-} = f_t(\theta) - f_t(\pi - \theta) \qquad [13.161]$$

iar secţiunea eficace diferenţială în starea de triplet este

$$\frac{d\sigma_t}{d\Omega} = \left| f_t(\theta) - f_t(\pi - \theta) \right|^2 . \qquad [13.162]$$

Dacă particulele "incidentă" şi "ţintă" sunt nepolarizate (adică spinii lor sunt orientaţi la întâmplare), probabilitatea obţinerii stărilor de triplet este de trei ori mai mare decât aceea a stării de singlet, astfel încât secţiunea eficace diferenţială este dată de

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{4}\frac{d\sigma_s}{d\Omega} + \frac{3}{4}\frac{d\sigma_t}{d\Omega} = \qquad [13.163]$$

$$= \frac{1}{4}\left|f_s(\theta) + f_s(\pi-\theta)\right|^2 + \frac{3}{4}\left|f_t(\theta) - f_t(\pi-\theta)\right|^2 .$$

În cazul particular al interacţiilor centrale *independente de spin*, unde

$$f_t(\theta) = f_s(\theta) = f(\theta) \qquad [13.164]$$

din [13.163] se vede că

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left|f(\theta)\right|^2 + \left|f(\pi-\theta)\right|^2 - \mathrm{Re}\left[f(\theta)f^*(\pi-\theta)\right]. \qquad [13.165]$$

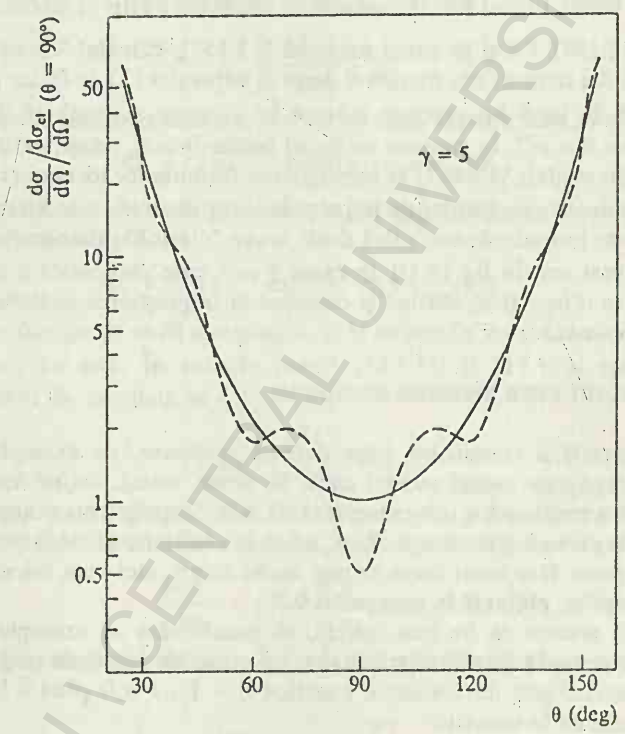


Fig.13.10 Secţiunea eficace diferenţială $d\sigma/d\Omega$ ce corespunde împrăştierii a doi fermioni de spin 1/2 interacţionând printr-un potenţial Coulombian, împărţită prin $d\sigma_{ci}(\theta = 90^\circ)/d\Omega$ calculată la valoarea $\gamma = (Ze)^2/[(4\pi\varepsilon_0)h\nu] = 5$. Curba punctată reprezintă rezultatele obţinute prin folosirea formulei Mott [13.167]. Curba plină ne prezintă rezultatele "clasice" obţinute prin omiterea în [13.167] a termenului de interferenţă.

De notat că această formulă diferă de rezultatul "clasic" prin prezenţa celui de al treilea termen din membrul drept, care este iarăşi un termen de *interferenţă*. Mai observăm că la $\theta = \pi/2$ secţiunea eficace diferenţială cuantică [13.165] este dată de

COLEGIUL CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\frac{d\sigma(\theta = \pi / 2)}{d\Omega} = |f(\theta = \pi / 2)|^2 \qquad [13.166]$$

şi este, deci, egală cu jumătate din rezultatul clasic $d\sigma_{cl}(\theta) = \pi/2)/d\Omega = 2|f(\theta = \pi/2)|^2$. Mai mult, dacă ar exista numai împrăştierea în unda s ($l = 0$), secţiunea eficace diferenţială [13.165] ar fi de patru ori mai mică decât cea corespunzătoare împrăştierii bozon-bozon (dată de [13.151]).

Ca o ilustrare a relaţiei [13.165], să considerăm cazul împrăştierii coulombiene a doi fermioni identici de spin 1/2, de sarcină Ze, de exemplu împrăştierea electron-electron ($Z = -1$) sau împrăştierea la energie joasă proton-proton ($Z = +1$). Folosind amplitudinea coulombiană de împrăştiere [13.140], din [13.165] se obţine *formula lui Mott pentru împrăştierea coulombiană a doi fermioni identici de spin 1/2*

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{\gamma}{2k}\right)^2 \left[\operatorname{cosec}^4(\theta / 2) + \sec^4(\theta / 2) - \right.$$
$$\left. - \operatorname{cosec}^2(\theta / 2) \sec^2(\theta / 2) \cos\{2\gamma \log[\operatorname{tg}(\theta / 2)]\}\right] \qquad [13.167]$$

unde γ este dat de [13.158]. Ca şi în cazul formulei [13.157], calculul "clasic" corespunzător ar da numai cei doi termeni din membrul drept al expresiei [13.167], iar termenul de interferenţă oscilează în jurul lui zero pe măsură ce γ creşte şi (sau) ne depărtăm de unghiul de împrăştiere $\theta = \pi/2$. În contrast cu cazul bozon-bozon, totuşi, există un *minim* al secţiunii eficace diferenţiale [13.167] la împrăştierea fermionilor identici cu spin 1/2 la $\theta = \pi/2$. La această valoare a unghiului de împrăştiere secţiunea eficace diferenţială reală (cuantică) [13.167] este într-adevăr mai mică decât aceea "clasică" printr-un factor de doi, după cum s-a văzut mai sus. În fig.13.10, în cazul $\gamma = 5$, este prezentată o compoaraţie între secţiunile eficace diferenţiale clasice şi cuantice la împrăştierea coulombiană a doi fermioni identici de spin 1/2.

13.7. Ciocniri între sisteme compuse

Teoria generală a ciocnirilor între sisteme compuse, de exemplu ciocnirea dintre două nuclee, depăşeşte cadrul acestei cărţi. Se poate, totuşi, obţine destul de uşor generalizarea corectă a rezultatelor din paragraful 13.5 la "împrăştierea potenţială", dacă se lucrează în limitele *primei aproximaţii Born*, adică în *ordinul întâi* al interacţiei dintre proiectil şi ţintă. Se poate face acest lucru în mai multe feluri: aici vom folosi Regula de Aur a teoriei perturbaţiilor, obţinută în paragraful 9.2.

Ca discuţia noastră să fie mai simplă, să considerăm un exemplu particular: ciocnirea unui pozitron rapid (dar nerelativist) cu un atom de hidrogen iniţial în starea fundamentală 1s (caracterizată de numerele cuantice $n = 1$, $l = 0$ şi $m = 0$). Vrem să calculăm secţiunile eficace în cazurile:

1. procesul *împrăştierii elastice*

$$e^+ + H(100) \rightarrow e^+ + H(100) \qquad [13.168]$$

când pozitronul este împrăştiat, iar atomul de hidrogen rămâne în aceeaşi stare (100);

2. *ciocniri* (excitări) *inelastice* când împrăştierea pozitronului este acompaniată de excitarea atomului de hidrogen într-o *altă* stare caracterizată de numerele cuantice n, l şi m ($n \neq 1$)

$$e^+ + H(100) \rightarrow e^+ + H(nlm). \qquad [13.169]$$

Să notăm prin $\mathbf{r}_1$ şi $\mathbf{r}_2$ coordonatele pozitronului incident şi ale electronului ţintă în raport cu nucleul de hidrogen (care este suficient de masiv pentru a-i neglija mişcarea). Hamiltonianul neperturbat este dat de suma dintre operatorul energiei cinetice a pozitronului şi hamiltonianul atomului de hidrogen

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2 - \frac{e^2}{(4\pi\varepsilon_0)r_2} \qquad [13.170]$$

unde m este masa electronului (a pozitronului). Funcţiile de undă neperturbate sunt funcţiile proprii ale lui H_0. În particular, funcţia de undă neperturbată *iniţială* este

$$\Phi_a = (2\pi)^{-3/2}\exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_1)\,\psi_{100}(r_2) \qquad [13.171]$$

unde $\mathbf{k}$ este vectorul de undă al pozitronului incident unda plană a fost "normată" la funcţia delta a lui Dirac, iar ψ_{100} reprezintă funcţia de undă a stării fundamentale a atomului de hidrogen. Energia totală E_a ce corespunde stării iniţiale [13.171] este suma dintre energia cinetică $\hbar^2k^2/2m$ a pozitronului incident şi energia E_1 a electronului legat în starea fundamentală ($n = 1$) a atomului de hidrogen:

$$E_a = \frac{\hbar^2k^2}{2m} + E_1. \qquad [13.172]$$

În cazul tranziţiei elastice, funcţia de undă neperturbată *finală* este dată de

$$\Phi_b = (2\pi)^{-3/2}\exp(i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}_1)\,\psi_{100}(r_2) \qquad [13.173]$$

unde $\mathbf{k}'$ este vectorul de undă al pozitronului împrăştiat. În cazul tranziţiei inelastice (excitării), avem în schimb

$$\Phi_b = (2\pi)^{-3/2}\exp(i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}_1)\,\psi_{nlm}(\mathbf{r}_2) \qquad [13.174]$$

unde ψ_{nlm} este funcţia de undă a atomului de hidrogen în starea caracterizată de numerele cuantice (nlm), cu $n \neq 1$. În ambele cazuri [13.173] şi [13.174] energia totală E_b ce corespunde stării Φ_b este dată de

$$E_b = \frac{\hbar^2k'^2}{2m} + E_n, \qquad [13.175]$$

E_n fiind energia stării legate a atomului de hidrogen pentru starea cu numărul cuantic principal n. Conservarea energiei cere ca $E_a = E_b$, sau cu alte cuvinte

$$\frac{\hbar^2k^2}{2m} + E_1 = \frac{\hbar^2k'^2}{2m} + E_n. \qquad [13.176]$$

În cazul ciocnirii elastice avem $k' = k$. Pe de altă parte în cazul procesului de excitaţie, se vede din [13.176] că

$$k' = \left[k^2 - \frac{2m}{\hbar^2}(E_n - E_1)\right]^{1/2} = \left[k^2 - \frac{1}{a_0^2}\left(1 - \frac{1}{n^2}\right)\right]^{1/2}, \qquad n \neq 1 \qquad [13.177]$$

unde s-a folosit [7.114] cu $Z = 1$ şi $\mu = m$, iar a_0 este raza Bohr [1.66]. Remarcăm faptul că pentru pozitronii incidenţi rapizi avem $ka_0 \gg 1$. De exemplu, dacă pozitronii incidenţi au o energie de 500 eV, se obţine $ka_0 \approx 6$.

Perturbaţia H' este interacţia (pe care continuăm s-o numim V) dintre proiectil şi ţintă. În cazul de faţă ea este suma dintre interacţiile coulombiene dintre pozitronul incident şi nucleul de hidrogen, şi dintre pozitron şi electronul legat. Adică

$$V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{e^2}{(4\pi\varepsilon_0)}\left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_{12}}\right) \qquad [13.178]$$

unde $r_{12} = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$. Elementul de matrice H'_{ba} ce apare în formula de aur [9.57] este dat atunci de

$$H'_{ba} = \langle \Phi_b | V | \Phi_a \rangle = (2\pi)^{-3} T_{ba}^{\mathrm{B}} \qquad [13.179]$$

unde elementul de matrice al tranziţiei în prima aproximaţie Born

$$T_{ba}^{\mathrm{B}} = \int \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}_1} \psi^*_{nlm}(\mathbf{r}_2) V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \mathrm{e}^{\mathrm{i}\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_1} \psi_{100}(r_2)\, \mathrm{d}\mathbf{r}_1\, \mathrm{d}\mathbf{r}_2. \qquad [13.180]$$

este în mod cert generalizarea elementului de matrice [13.123] al împrăştierii pe potenţial în prima aproximaţie Born. Folosind expresia explicită a interacţiei potenţiale [13.178] şi introducând vectorul de undă de transfer $\Delta = \mathbf{k} - \mathbf{k}'$, putem rescrie [13.180] sub forma

$$T_{ba}^{\mathrm{B}} = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \int \exp(\mathrm{i}\Delta\cdot\mathbf{r}_1) \psi^*_{nlm}(\mathbf{r}_2)\left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_{12}}\right)\psi_{100}(r_2)\, \mathrm{d}\mathbf{r}_1\, \mathrm{d}\mathbf{r}_2. \qquad [13.181]$$

Pentru a calcula secţiunea eficace diferenţială în prima aproximaţie Born, vom calcula mai întâi rata tranziţiei de ordinul întâi dată de Regula de Aur [9.57]. Într-o manieră similară cu aceea discutată în paragraful 11.7 se poate găsi densitatea stărilor finale $\rho_b(E_b)$. Cu "normarea" undelor plane adoptată de [13.173] şi [13.174], numărul total de stări al căror vector de undă $\mathbf{k}'$ se află în interiorul unghiului solid $\mathrm{d}\Omega$ şi are energia în domeniul $(E_b, E_b + \mathrm{d}E_b)$ este

$$\rho_b(E_b)\, \mathrm{d}\Omega \mathrm{d}E_b = \mathrm{d}\mathbf{k}' = k'^2\, \mathrm{d}k'\, \mathrm{d}\Omega \qquad [13.182]$$

astfel încât $\rho_b(E_b) = k'^2 \mathrm{d}k'/\mathrm{d}E_b = mk'/\hbar^2$. Folosindu-ne de [9.57] şi [13.179], rata tranziţiei de ordinul întâi ce corespunde pozitronilor împrăştiaţi în elementul de unghi solid $\mathrm{d}\Omega$ este dată de

$$\mathrm{d}W_{ba}^{(1)} = \frac{2\pi}{\hbar}\left|H'_{ba}\right|^2 \rho_b(E_b)\, \mathrm{d}\Omega = \frac{(2\pi)^{-5}}{\hbar}\left|T_{ba}^{\mathrm{B}}\right|^2 \frac{mk'}{\hbar^2}\mathrm{d}\Omega. \qquad [13.183]$$

Acum se poate obţine secţiunea eficace diferenţială în prima aproximaţie Born împărţind pe $\mathrm{d}W^{(1)}_{ba}$ prin elementul de unghi solid $\mathrm{d}\Omega$ şi fluxul incident al pozitronilor, F. Folosind "normarea" undei plane incidente din [13.171], avem $F = (2\pi)^{-3} v$, unde $v = \hbar k/m$ este viteza pozitronilor incidenţi. Astfel secţiunea eficace diferenţială în prima aproximaţie Born, atât pentru împrăştierea elastică a pozitronul pe hidrogenul atomic cât şi pentru împrăştierea inelastică, este

$$\frac{\mathrm{d}\sigma_{ba}^{\mathrm{B}}}{\mathrm{d}\Omega} = (2\pi)^{-2} m^2 \hbar^{-4} \frac{k'}{k}\left|T_{ba}^{\mathrm{B}}\right|^2 \qquad [13.184]$$

unde T_{ba}^{B} este dat de [13.181].

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Împrăştierea elastică

Vom ilustra acum formulele de mai sus prin câteva exemple tipice, începând cu *împrăştierea elastică*.

In acest caz $k' = k$, astfel încât mărimea vectorului de undă de transfer este dată ca în împrăştierea pe potenţial prin expresia $\Delta = 2k \sin(\theta/2)$, unde θ este unghiul de împrăştiere. Elementul de matrice [13.181] al tranziţiei se reduce la

$$T_{cl}^{B} = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\int \exp(i\Delta\cdot\mathbf{r}_1)\left|\psi_{100}(r_2)\right|^2\left(\frac{1}{r_1}-\frac{1}{r_{12}}\right)d\mathbf{r}_1\,d\mathbf{r}_2 = \\ = \int \exp(i\Delta\cdot\mathbf{r}_1)V_{st}\,d\mathbf{r}_1 \qquad [13.185]$$

unde

$$V_{st}(\mathbf{r}_1) = \langle\psi_{100}|V|\psi_{100}\rangle = \\ = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\int\left|\psi_{100}(r_2)\right|^2\left(\frac{1}{r_1}-\frac{1}{r_{12}}\right)d\mathbf{r}_2 \qquad [13.186]$$

este potenţialul mediu sau *static* resimţit de pozitronul incident în câmpul atomului de hidrogen în starea fundamentală. Din [13.185] se vede că T_{cl}^{B} este proporţional cu transformata Fourier a lui V_{st}. Folosind forma explicită a lui $\psi_{100}(r_2)$ (v.Tabelul 7.1) şi dezvoltând $1/r_{12}$ în armonice sferice în concordanţă cu [10.78] se găseşte (Problema 13.16) că potenţialul static este dat de

$$V_{st}(r_1) = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\left(1+\frac{a_0}{r_1}\right)\exp(-2r_1/a_0). \qquad [13.187]$$

Acest potenţial este central, repulsiv şi de rază scurtă de acţiune.

După ce se substituie expresia [13.187] a lui V_{st} în [13.185] şi se folosesc metodele dezvoltate în secţiunea 13.5, se obţine pentru împrăştierea potenţială în prima aproximaţie Born (Problema 13.17)

$$T_{cl}^{B} = 4\pi a_0^2\,\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\,\frac{(\Delta a_0)^2+8}{(\Delta^2 a_0^2+4)^2} \qquad [13.188]$$

iar din [13.184] secţiunea eficace diferenţială elastică în prima aproximaţie Born va fi

$$\frac{d\sigma_{cl}^{B}}{d\Omega} = 4a_0^2\,\frac{\left[(\Delta a_0)^2+8\right]^2}{\left[(\Delta a_0)^2+4\right]^4}. \qquad [13.189]$$

Remarcăm că pe direcţia înainte ($\Delta = 0$) această secţiune eficace are valoarea constantă a_0^2 şi scade ca $(\Delta a_0)^{-4}$ pentru valori mari ale lui Δa_0. Secţiunea eficace diferenţială [13.189] este ilustrată în fig.13.11 pentru energia pozitronului incident de 500 eV.

Secţiunea eficace totală în prima aproximaţie Born la împrăştierea elastică este dată de

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\sigma_{tot}^{B}(el) = 2\pi\int_0^{\pi} \frac{d\sigma_{el}^{B}}{d\Omega} \sin\theta\, d\theta = \qquad [13.190]$$

$$= \frac{2\pi}{k^2}\int_0^{2k} \frac{d\sigma_{el}^{B}}{d\Omega}\, \Delta\, d\Delta$$

unde s-a folosit faptul că secţiunea eficace diferenţială [13.189] depinde numai de mărimea Δ dată de [13.125]. Integrala din membrul drept al lui [13.190] se obţine uşor şi dă rezultatul

$$\sigma_{tot}^{B}(el) = \pi a_0^2 \frac{7(ka_0)^4 + 18(ka_0)^2 + 12}{3[1 + (ka_0)^2]^3}. \qquad [13.191]$$

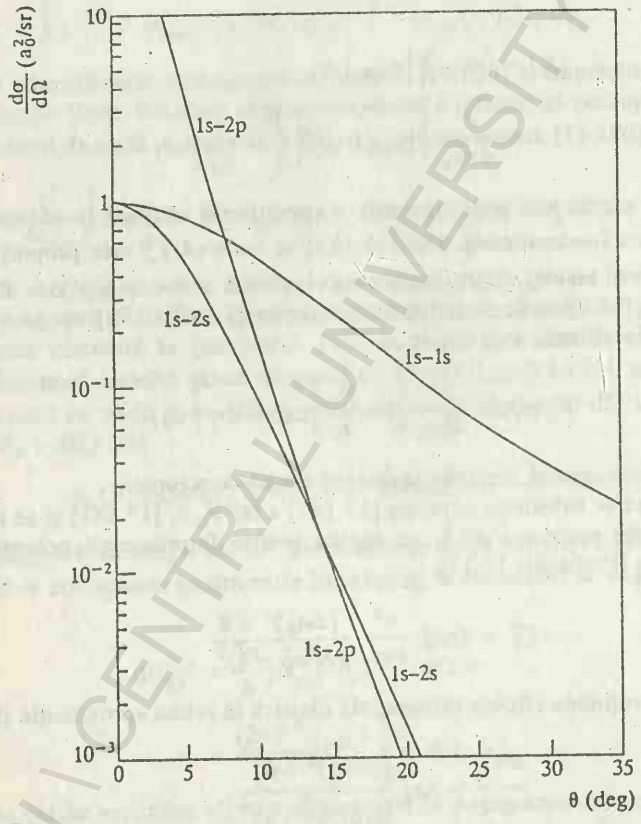


Fig.13.11 Secţiunea eficace diferenţială în prima aproximaţie Born (ân unităţi a^2_0/sr) pentru (*a*) împrăştierea elastică a pozitronilor pe atomi de hidrogen în stare fundamentală, (*b*) excitarea nivelului 2*s* şi (*c*) excitarea nivelului 2*p* prin impactul cu pozitronii ca funcţie de unghiul de împrăştiere θ. Energia pozitronilor incidenţi este 500 eV.

La energii înalte (astfel încât $ka_0 \gg 1$) termenul cel mai important din σ_{tot}^{B} (el) este dat de

$$\sigma_{tot}^{B}(el) \cong \frac{7\pi}{3} k^{-2}. \qquad [13.192]$$

BCU Cluj / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Astfel, dacă $E = \hbar^2 k^2/2m$ este energia pozitronului incident, vedem că $\sigma_{tot}^{B}(el)$ este proporţională cu E^{-1} când E este mare, ca şi în cazul împrăştierii pe potenţial (v. [13.131]).

Ciocniri inelastice

Acum să considerăm ciocnirile neelastice de tipul [13.169]. În acest caz starea finală a ţintei (ψ_{nlm}) diferă de cea iniţială (ψ_{100}). Deoarece funcţiile de undă ale ţintei ce corespund unor stări diferite sunt ortogonale, termenul $(1/r_1)$ ce apare din interacţia pozitron-nucleu nu contribuie la integrala din membrul drept al [13.181]. Astfel, în prima aproximaţie Born, procesul inelastic [13.169] poate apărea numai datorită interacţiei dintre proiectil şi electronul legat, iar elementul de matrice al tranziţiei pentru împrăştierea inelastică în prima aproximaţie Born se reduce la

$$T_{ba}^{B} = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\int \exp(i\Delta\cdot\mathbf{r}_1)\psi_{nlm}^{*}(\mathbf{r}_2)\frac{1}{r_{12}}\psi_{100}(r_2)\,d\mathbf{r}_1\,d\mathbf{r}_2 . \qquad [13.193]$$

Remarcăm şi faptul că în împrăştiere neelastică mărimea vectorului de undă al transferului este astfel încât

$$\Delta^2 = k^2 + k'^2 - 2kk'\cos\theta \qquad [13.194]$$

unde θ este unghiul de împrăştiere iar k' este legat de k prin [13.177]. În contrast cu ciocnirile elastice, pentru care $0 \le \Delta \le k$, în cazul împrăştierii neelastice Δ variază de la o valoare minimă diferită de zero $\Delta_{min} = k - k'$ (atinsă la $\theta = 0$) până la o valoare maximă $\Delta_{max} = k + k'$ (atinsă la $\theta = \pi$).

Se poate efectua integrala după variabila $\mathbf{r}_1$ din [13.193] prin folosirea integralei Bethe

$$\begin{aligned}\int \frac{\exp(i\Delta\cdot\mathbf{r}_1)}{r_{12}}d\mathbf{r}_1 &= \exp(i\Delta\cdot\mathbf{r}_2)\int\frac{\exp(i\Delta\cdot\mathbf{r}_{12})}{r_{12}}d\mathbf{r}_{12} = \\ &= \exp(i\Delta\cdot\mathbf{r}_2)\lim_{\alpha\to 0}\int\exp(i\Delta\cdot\mathbf{r}_{12})\frac{\exp(-\alpha r_{12})}{r_{12}}d\mathbf{r}_{12} = \\ &= \frac{4\pi}{\Delta^2}\exp(i\Delta\cdot\mathbf{r}_2)\end{aligned} \qquad [13.195]$$

astfel încât [13.193] devine

$$T_{ba}^{B} = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{4\pi}{\Delta^2}\int\psi_{nlm}^{*}(\mathbf{r}_2)\exp(i\Delta\cdot\mathbf{r}_2)\psi_{100}(r_2)\,d\mathbf{r}_2 . \qquad [13.196]$$

Să considerăm, ca un prim exemplu, excitarea stării 2s a atomului de hidrogen ($n = 2$, $l = 0$, $m = 0$) de către pozitroni incidenţi pe atomul în starea fundamentală ($1s$). În acest caz elementul de matrice al tranziţiei în prima aproximaţie Born este dat de

$$T_{2s,1s}^{B} = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{4\pi}{\Delta^2}\int\psi_{200}^{*}(r_2)\exp(i\Delta\cdot\mathbf{r}_2)\psi_{100}(r_2)\,d\mathbf{r}_2 . \qquad [13.197]$$

Dezvoltând pe $\exp(i\Delta\cdot\mathbf{r}_2)$ în armonice sferice (vezi [7.78]) şi folosindu-ne de faptul că atât $\psi_{100}(r_2)$, cât şi $\psi_{200}(r_2)$ au simetrie sferică, avem (Problema 13.18)

$$T^{B}_{2s,1s} = -16\pi\sqrt{2}\,\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\,a_0^2\,\frac{1}{[(\Delta a_0)^2+\frac{9}{4}]^3}. \qquad [13.198]$$

Înlocuind acest rezultat în [13.184], vedem că secţiunea eficace diferenţială în prima aproximaţie Born este

$$\frac{d\sigma^{B}_{2s,1s}}{d\Omega} = \frac{k'}{k}\,\frac{128a_0^2}{[(\Delta a_0)^2+\frac{9}{4}]^6} \qquad [13.199]$$

unde (vezi [13.177])

$$k' = \left(k^2 - \frac{3}{4a_0^2}\right)^{1/2}. \qquad [13.200]$$

Este interesant să observăm că la energii înalte (unde $k' \approx k$), secţiunea eficace [13.199] ca funcţie de k este aproape constantă pe direcţia înainte. Remarcăm, de asemenea, că pentru valori mari ale lui Δa_0, expresia [13.199] scade ca $(\Delta a_0)^{-12}$, adică mult mai rapid decât secţiunea eficace diferenţială elastică în prima aproximaţie Born [13.189], care descreşte ca $(\Delta a_0)^{-4}$ la valori mari ale lui Δa_0. Descreşterea mult mai lentă a lui $d\sigma^{B}_{el}/d\Omega$ la unghiuri mari se datoreşte faptului că interacţia proiectil-nucleu $e^2/(4\pi\varepsilon_0 r_1)$ contribuie realmente la elementul de matrice al tranziţiei [13.181] în cazul împrăştierii elastice, pe când în ciocnirile neelastice el nu contribuie cu nimic. Secţiunea eficace diferenţială [13.199] pentru pozitroni incidenţi cu energia de 500 eV este ilustrată în fig.13.11.

Secţiunea eficace totală în prima aproximaţie Born în tranziţia $1s \to 2s$ se obţine prin integrarea secţiunii eficace diferenţiale [13.199] peste toate unghiurile de împrăştiere. Folosind [13.194], avem

$$\sigma^{B}_{tot}(1s \to 2s) = 2\pi\,\frac{128a_0^2}{k^2}\int_{\Delta_{min}}^{\Delta_{max}} \frac{\Delta}{[(\Delta a_0)^2+\frac{9}{4}]^6}\,d\Delta. \qquad [13.201]$$

Această integrală se poate evalua analitic uşor, dar aici ne interesează să obţinem numai termenul dominant al lui $\sigma^{B}_{tot}(1 \to 2s)$ la energii mari ($ka_0 \gg 1$). În acest scop, vedem din [13.200] că la valori mari ale lui ka_0 avem

$$k' \cong k\left(1 - \frac{3}{8(ka_0)^2} + \ldots\right) \qquad [13.202]$$

astfel încât $\Delta_{min} = k - k' \approx 3/(8ka_0^2)$ şi $\Delta_{max} = k + k' \cong 2k$. Deoarece contribuţia cea mai mare la integrala [13.201] provine din regiunea cu Δ mic şi deoarece $(\Delta_{min} a_0)^2 \ll 9/4$, termenul dominant al lui $\sigma^{B}_{tot}(1s \to 2s)$ se poate obţine scriind

$$\sigma^{B}_{tot}(1s \to 2s) \cong 2\pi\,\frac{128a_0^2}{k^2}\int_0^{\infty} \frac{\Delta}{[(\Delta a_0)^2+\frac{9}{4}]^6}\,d\Delta. \qquad [13.203]$$

Şi, deci

$$\sigma^{B}_{tot}(1s \to 2s) \cong \frac{128\pi}{k^2}\left(\frac{2}{3}\right)^{10} k^{-2} \qquad [13.204]$$

şi se vede că această secţiune eficace scade la energii mari ale pozitronilor incidenţi ca şi E^{-1}, la fel ca în cazul împrăştierii elastice (vezi [13.192]).

FCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Ca un al doilea exemplu de ciocniri inelastice vom analiza excitarea stărilor $2p_m$ ($m = 0, \pm 1$) ale hidrogenului atomic de către pozitroni rapizi. În acest caz, elementul de matrice inelastic în prima aproximaţie Born [13.196] devine

$$T^{B}_{2p_m,1s} = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{4\pi}{\Delta^2}\int \psi^{*}_{2p_m}(\mathbf{r}_2)\exp(i\Delta\cdot\mathbf{r}_2)\psi_{100}(r_2)\,d\mathbf{r}_2. \qquad [13.205]$$

Integrala din membrul drept al acestei relaţii se evaluează mai uşor dacă se alege axa de cuantificare de-a lungul transferului de impuls Δ. La efectuarea integralei peste unghiul azimutal ϕ_2, factorii $\exp(\pm i\phi_2)$ ce apar în funcţiile de undă $\psi_{2p_{\pm 1}}$ ale substărilor magnetice $m = \pm 1$ interzic excitarea acestor substări. Singura substare finală ce se poate excita este atunci $2p_0$, elementul de matrice de tranziţie corespunzător fiind (Problema 13.19)

$$T^{B}_{2p_0,1s} = -i\,24\pi\sqrt{2}\,\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}a_0^2\,\frac{1}{[(\Delta a_0)^2+\frac{9}{4}]^3\Delta a_0}. \qquad [13.206]$$

Secţiunea eficace diferenţială în prima aproximaţie Born pentru tranziţia $1s \to 2p_0$ se poate scrie substituind [13.206] în [13.184] şi

$$\frac{d\sigma^{B}_{2p_0,1s}}{d\Omega} = \frac{k'}{k}\,\frac{288a_0^2}{(\Delta a_0)^2[(\Delta a_0)^2+\frac{9}{4}]^6} \qquad [13.207]$$

Din cauza prezenţei factorului $(\Delta a_0)^{-2}$, la vectori de undă de transfer mici, această secţiune eficace diferenţială prezintă un maxim mult mai pronunţat decât cel care ar corespunde secţiunii eficace diferenţiale elastice [13.189] sau secţiunii eficace diferenţiale $1s \to 2s$ [13.199] (vezi fig.13.11). Pe de altă parte, se vede că secţiunea eficace diferenţială în prima aproximaţie Born [13.207] descreşte ca $(\Delta a_0)^{-14}$ la valori mari ale lui Δa_0, ceea ce este mult mai rapid decât descreşterea cu $(\Delta a_0)^{-4}$ a secţiunii eficace diferenţiale elastice în prima aproximaţie Born [13.289]. Cum s-a menţionat mai sus, descreşterea mult mai lentă a lui $d\sigma^{B}_{el}/d\Omega$ la valori mari ale lui Δa_0 se datoreşte contribuţiei diferite de zero a termenului de interacţie proiectil-nucleu $e^2/(4\pi\varepsilon_0 r_1)$ la elementul de matrice al tranziţiei în primă aproximaţie Born [13.181] în cazul ciocnirilor elastice.

Secţiunea eficace totală în aproximaţia Born pentru excitarea 1s - 2p este dată de

$$\sigma^{B}_{tot}(1s \to 2p) = 2\pi\,\frac{288a_0^2}{k^2}\int_{\Delta_{min}}^{\Delta_{max}}\frac{\Delta}{(\Delta a_0)^2[(\Delta a_0)^2+\frac{9}{4}]^6}\,d\Delta. \qquad [13.208]$$

Ca şi în cazul tranziţiei 1s - 2s suntem interesaţi numai în obţinerea termenului dominant al lui $\sigma^{B}_{tot}(1s \to 2p)$ la energii mari ($ka_0 \gg 1$). Cea mai mare contribuţie la integrala din membrul drept al [13.208] provine din vecinătatea lui $\Delta_{min} = k - k' \cong 3/(8ka_0)$, astfel încât atunci când $ka_0 \gg 1$ se găseşte că (Problema 13.20)

$$\sigma^{B}_{tot}(1s \to 2p) \cong \frac{576\pi}{k^2}\left(\frac{2}{3}\right)^{12} \log(ka_0). \qquad [13.209]$$

Vedem că la energii mari această secţiune eficace se comportă ca şi $k^{-2}\log k$ sau, cu alte cuvinte, este proporţională cu $E^{-1}\log E$, unde $E = \hbar^2k^2/2m$ este energia proiectilului. Acest lucru este în contrast cu cazurile secţiunilor eficace elastice sau 1s → 2s în prima aproximaţie Born care descresc mai rapid (ca E^{-1}) la valori mari ale lui E (vezi [13.192] şi [13.204]). Prezenţa factorului logaritmic în membrul drept al lui [13.209] se datoreşte faptului că secţiunea eficace diferenţială [13.207] se comportă ca Δ^{-2} la valori mici ale vectorului de transfer astfel încât integrandul din membrul drept al relaţiei [13.208] este proporţional cu Δ^{-1} pentru Δ mic. Este interesant de observat că această trăsătură este, la rândul ei, o consecinţă a razei infinite de acţiune a interacţiei Coulombiene. Aşa cum ne-am şi aştepta din discuţia de mai sus, amplificarea secţiunii eficace diferenţiale la energii înalte şi la unghiuri mici precum şi descreşterea (cu $E^{-1}\log E$) a secţiunii eficace totale nu se manifestă numai în tranziţia 1s → 2p, ci în orice tranziţie "dipolară permisă" în care modificarea numărului cuantic al momentului cinetic orbital al atomului de hidrogen ţintă satisface regula de selecţie $|\Delta l| = 1$. În final, remarcăm faptul că, întrucât în prima aproximaţie Born secţiunile eficace sunt independente de semnul potenţialului de interacţie, secţiunile eficace în primă aproximaţie Born care corespund *electronilor* incidenţi sunt identice cu cele pe care le-am obţinut mai sus în cazul *pozitronilor* rapizi incidenţi, cu condiţia să neglijăm efectele de schimb dintre electronii incidenţi şi electronii ţintă. La energii mari asemenea efecte de schimb sunt de fapt mici.

PROBLEME

13.1 Consideraţi împrăştierea unui fascicul de particule pe un potenţial de rază a. Aflaţi nedeterminarea unghiului de împrăştiere atunci când particulele sunt:

(*a*) protoni cu energia de 10 MeV şi $a = 2\times10^{-15}$ m;

(*b*) electroni cu energia de 5 eV şi $a = 10^{-10}$ m; şi

(*c*) protoni cu energia de 10 keV şi $a = 10^{-10}$ m.

13.2 Consideraţi împrăştierea elastică a particulelor A cu masa m_A pe particule ţintă B cu masa m_B.

(*a*) Arătaţi că în sistemul laboratorului toate particulele ţintă emerg pe direcţii cuprinse în emisfera de împrăştiere înainte.

(*b*) Dacă distribuţia unghiulară are simetrie sferică în sistemul centrului de masă, care este distribuţia unghiulară a particulelor ţintă în sistemul laboratorului?

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

13.3 Două fascicule de protoni se intersectează sub un unghi de 5°. Calculaţi

(*a*) mărimea vitezei relative a protonului dintr-un fascicul în raport cu un proton din celălalt fascicul; şi

(*b*) energia în sistemul centrului de masă, dacă energia cinetică a protonilor este de 5 keV într-un fascicul şi 5,1 keV în celălalt.

13.4 Consideraţi o ciocnire între doi atomi A şi B în care atomii de tip A sunt excitaţi,

$$\mathbf{A} + \mathbf{B} \rightarrow \mathbf{A}^* + \mathbf{B}.$$

Dacă masele atomilor A şi B sunt m_A şi, respectiv m_B, iar dacă energia de excitaţie transferată în timpul ciocnirii atomului A este Q, arătaţi că secţiunile eficace diferenţiale pentru observarea atomilor excitaţi A^* într-o direcţie dată în sistemul laboratorului şi în sistemul centrului de masă sunt legate prin relaţia

$$\frac{d\sigma}{d\Omega_L}(\theta_L, \phi_L) = \frac{(1+\tau^2+2\tau\cos\theta)^{3/2}}{|1+\tau\cos\theta|}\frac{d\sigma}{d\Omega}(\theta,\phi)$$

unde indicele L se referă la mărimile măsurate în sistemul laboratorului, iar

$$\tau = \frac{m_A}{m_B}\left(\frac{T_i}{T_i+Q}\right)^{1/2}$$

T_i fiind energia cinetică iniţială în sistemul centrului de masă.

13.5 Demonstraţi că forma asimptotică [13.28] este corectă numai dacă $rV(r) \rightarrow 0$, când $r \rightarrow \infty$.

(*Indicaţie*: Scrieţi soluţiile ecuaţiei radiale [13.36], pentru valori mari ale lui r, sub forma

$$R_l(k,r) = F_l(k,r)\exp(\pm ikr)/r$$

unde F_l este o funcţie lent variabilă cu r. Obţineţi ecuaţia satisfăcută de F_l şi arătaţi că dacă $r|V(r)| \rightarrow 0$ când $r \rightarrow \infty$, atunci F_l este independent de r, în limita $r \rightarrow \infty$).

13.6 Să considerăm un potenţial de forma $V(r) = V_0/r^2$.

(*a*) În ipoteza că $V_0 > 0$, aflaţi defazajele δ_l şi arătaţi că $\delta_l = (\pi 2mV_0/\hbar^2)\{2(2l+1)\}^{-1}$ când l este mare.

Discutaţi distribuţia unghiulară. Este secţiunea eficace diferenţială pe direcţia înainte finită? Dar secţiunea eficace totală, este ea finită?

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

(*Indicaţie:* pentru ν şi ρ mari există $j_\nu(\rho) \sim \rho^{-1} \sin(\rho - 2\pi/2)$).

(*b*) Presupuneţi acum că $V_0 < 0$. Cum trebuie modificată abordarea punctului (*a*)? Arătaţi că, dacă $(2mV_0 / \hbar^2) > -1/4$, ecuaţia radială [13.36] are soluţii acceptabile fizic.

13.7 Să presupunem că într-o experienţă de împrăştiere elastică între două particule fără spin secţiunea eficace diferenţială faţă de sistemul centrului de masă se poate reprezenta printr-o expresie de tipul

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = A + BP_1(\cos\theta) + CP_2(\cos\theta) + \ldots$$

Exprimaţi coeficienţii *A*, *B* şi *C* în prin defazajele δ_l.

(*Indicaţie*: Folosiţi relaţia de ortogonalitate [6.80] dintre polinoamele Legendre precum şi relaţia de recurenţă [6.83].)

13.8 Folosind primele două unde parţiale ($l = 0,1$) discutaţi împrăştierea la energii joase pe un potenţial atractiv de tip groapă dreptunghiulară cu intensitatea redusă U_0 şi raza de acţiune *a*. Reprezentaţi grafic, ca funcţii de *ka*, defazajele, secţiunile eficace pentru undele parţiale şi secţiunea eficace totală, pentru $0 \le ka \le 1$ şi (*a*) $U_0 a^2 = 1$, (*b*) $U_0 a^2 = 10$.

13.9 Calculaţi secţiunea eficace totală pentru împrăştierea la joasă energie (unda s) pe o barieră de potenţial de forma

$$V(r) = \begin{cases} V_0 (> 0) & r < a \\ 0, & r > a. \end{cases}$$

Obţineţi, ca un caz particular, rezultatul [13.83] pentru "sfera impenetrabilă" la energie zero.

13.10 Presupunând că potenţialul dintre un neutron şi un proton în starea triplet ($S = 1$) este o groapă dreptunghiulară cu adâncimea 38,5 MeV şi raza de $1{,}93 \times 10^{-15}$ m, calculaţi lungimea de împrăştiere şi raza efectivă. Repetaţi calculul pentru starea de singlet ($S = 0$), luând adâncimea gropii de 14,3 MeV şi raza de acţiune de $2{,}50 \times 10^{-15}$ m. Aflaţi, în fiecare caz, energia în sistemul centrului de masă până la care formula razei efective pentru $k \operatorname{ctg} \delta_0$ este corectă în limita a cel mult 10%.

13.11 În prima aproximaţie Born obţineţi amplitudinea de împrăştiere, secţiunile eficace diferenţiale şi totale în cazul împrăştierii pe următoarele potenţiale

(*a*) Potenţialul exponenţial

$$V(r) = V_0 \exp(-\alpha r)$$

(*b*) Potenţialul gaussian

$$V(r) = V_0 \exp(-\alpha^2 r^2)$$

(*c*) Potenţialul groapă dreptunghiulară

$$V(r) = V_0 \quad r < a$$
$$= 0 \quad r > a$$

(*d*) Potenţialul "de polarizare"

$$V(r) = V_0 / (r^2 + d^2)^2.$$

Discutaţi distribuţiile unghiulare şi comparaţi rezultatele dumneavoastră cu acelea obţinute în text pentru potenţialul Yukawa $V(r) = V_0 \exp(-\alpha r)/r_0$.

Verificaţi că $\sigma_{tot}^{B} \sim AE^{-1}$ când $E \to \infty$ şi găsiţi, în fiecare caz, coeficientul A.

13.12 Luaţi în considerare împrăştierea elastică a unui nucleu de carbon $^{12}_{6}C$ pe un nucleu de oxigen $^{16}_{8}O$, la o energie în centrul de masă de 1 MeV.

(*a*) Folosiţi un argument clasic simplu pentru a arăta că trebuie luată în consideraţie doar interacţia coulombiană. Obţineţi, în sistemul centrului de masă, secţiunea eficace diferenţială corespunzătoare.

(*b*) Presupuneţi că interacţia coulombiană pură este ecranată de către electronii atomului la o distanţă $r_0 = 10^{-10}$ m şi că interacţia efectivă este dată de

$$V(r) = \frac{q_A q_B}{(4\pi\varepsilon_0) r} \exp(-r / r_0).$$

Utilizaţi prima aproximaţie Born pentru a obţine o estimare a domeniului unghiular în care secţiunea eficace diferenţială dată de potenţialul $V(r)$ diferă de rezultatul, obţinut în (*a*), pentru interacţia coulombiană pură (Rutherford).

13.13 Particule alfa cu energia cinetică în sistemul laboratorului de 4 MeV sunt împrăştiate elastic pe nuclee de cupru $^{63}_{29}Cu$. La efectuarea acestei experienţe se observă că legea împrăştierii pur Coulombiene este ascultată chiar în cazul împrăştierii înapoi. Folosind considerente clasice, simple obţineţi o limită superioară pentru raza R a nucleului $^{63}_{29}Cu$.

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

13.14 Două particule alfa cu energia în centrul de masă de 1 MeV se împrăştie elastic. Obţineţi reprezentarea grafică a secţiunii eficace diferenţială Mott în sistemul centrului de masă. Comparaţi rezultatele dumneavoastră cu acelea obţinute prin

(a) ignorarea termenului de interferenţă şi

(b) ignorarea faptului că cele două particule sunt identice.

13.15 Consideraţi împrăştierea elastică proton-proton în sistemul centrului de masă.

(*a*) Calculaţi şi reprezentaţi grafic secţiunea eficace diferenţială Mott la o energie de 25 keV.

(*b*) Justificaţi neglijarea forţelor nucleare la punctul (*a*).

Cam la ce energie v-aţi aştepta ca această aproximaţie să nu mai fie defel bună.

13.16 Obţineţi rezultatul [13.187].

13.17 Deduceţi relaţia [13.188].

13.18 Deduceţi expresia [13.198].

13.19 Obţineţi rezultatul [13.206].

13.20 Obţineţi expresia [13.209].

BCU IASI \ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

14 STATISTICI CUANTICE

Până acum s-au luat în consideraţie sisteme cuantice care pot fi descrise printr-o *singură* funcţie de undă (vector de stare). Se zice că asemenea sisteme sunt într-o *stare pură*. Ele se pot prepara într-un mod specific, vectorul lor de stare se obţine printr-o *măsurare maximă* în care au fost determinate toate valorile unui set complet de observabile care comută. Vom studia în acest capitol acele sisteme cuantice pentru care procesul de măsură efectuat asupra lor nu este maximal. Aceste sisteme, a căror stare nu este complet cunoscută, sunt considerate a fi în *stări mixte*. Pentru a descrie aceste sisteme trebuie să folosim un amestec statistic de funcţii de undă în locul unei singure funcţii. *Mecanica statistică cuantică* este ramura fizicii care se ocupă cu astfel de sisteme cuantice în stări mixte; ea este analogul cuantic al mecanicii statistice clasice. Trebuie să precizăm că în mecanica statistică cuantică consideraţiile statistice intervin la două nivele distincte: întâi, datorită interpretării statistice a funcţiei de undă şi în al doilea rând, datorită cunoaşterii incomplete a stării dinamice a sistemului.

Vom începe tratarea mecanicii statistice cuantice prin dezvoltarea formalismului *matricei de densitate* cu scopul de a aborda stările mixte. Ca o aplicaţie, vom analiza proprietăţile spinoriale ale particulelor cu spinul 1/2. Apoi, vom deduce ecuaţia de mişcare pentru matricea de densitate ca şi pentru o observabilă oarecare. Matricea de densitate va fi folosită şi pentru caracterizarea diferitelor ansamble statistice. În cele din urmă, vom deduce legile de distribuţie Bose-Einstein şi Fermi-Dirac în cazul bozonilor identici, respectiv a fermionilor, şi vom discuta câteva aplicaţii.

14.1. MATRICEA DE DENSITATE

Fie un sistem compus dintr-un ansamblu de N subsisteme $\alpha = 1,2,...N$. Să considerăm că fiecare dintre aceste subsisteme se află într-o stare pură şi, deci, este caracterizat de un vector de stare, distinct $\Psi^{(\alpha)}$, care va fi notat prin $|\alpha\rangle$, folosind notaţia Dirac. Se consideră că vectorii de stare $|\alpha\rangle$ sunt normaţi la unitate, dar nu neapărat ortogonali între ei.

Să alegem acum un set complet de vectori de bază $|n\rangle$, anume vectorii proprii ortonormaţi ai unui set complet de operatori. Aceste stări de bază sunt ortonormate

$$\langle n'|n\rangle = \delta_{n'n} \qquad [14.1]$$

unde simbolul $\delta_{n'n}$ trebuie înlocuit prin $\delta(n-n')$, atunci când indicii n şi n' iau valori continue. Deoarece setul de vectori de bază este complet, avem

$$\sum_n |n\rangle\langle n| = I. \qquad [14.2]$$

Să dezvoltăm starea pură $|\alpha\rangle$ după stările de bază $|n\rangle$, şi anume

$$|\alpha\rangle = \sum_n c_n^{(\alpha)} |n\rangle. \qquad [14.3]$$

Folosind relaţia [14.1], coeficienţii $c_n^{(\alpha)}$ se obţin prin

$$c_n^{(\alpha)} = \langle n|\alpha\rangle \qquad [14.4]$$

şi, întrucât starea $|\alpha\rangle$ este normată la unitate, avem

$$\sum_n \left|c_n^{(\alpha)}\right|^2 = 1. \qquad [14.5]$$

Să considerăm o observabilă reprezentată printr-un operator A. Valoarea medie a acestui operator pe starea pură $|\alpha\rangle$ este

$$\langle A\rangle_\alpha = \langle\alpha|A|\alpha\rangle = \sum_n \sum_{n'} c_{n'}^{(\alpha)*} c_n^{(\alpha)} \langle n'|A|n\rangle =$$
$$= \sum_n \sum_{n'} \langle n|\alpha\rangle \langle\alpha|n'\rangle \langle n'|A|n\rangle. \qquad [14.6]$$

Valoarea medie a lui A pe colectivul statistic, numită *media statistică* a lui A este dată de

$$\langle A\rangle = \sum_{\alpha=1}^{N} W_\alpha \langle A\rangle_\alpha \qquad [14.7]$$

unde W_α este *ponderea statistică* a stării pure $|\alpha\rangle$, adică probabilitatea de a găsi sistemul în această stare. Ponderile statistice trebuie să fie astfel încât

$$0 \le W_\alpha \le 1 \qquad [14.8]$$

şi

$$\sum_{\alpha=1}^{N} W_\alpha = 1. \qquad [14.9]$$

Folosind relaţia [14.6], expresia [14.7] se poate scrie sub forma

$$\langle A\rangle = \sum_{\alpha=1}^{N} \sum_n \sum_{n'} W_\alpha c_{n'}^{(\alpha)*} c_n^{(\alpha)} \langle n'|A|n\rangle =$$
$$= \sum_{\alpha=1}^{N} \sum_n \sum_{n'} \langle n|\alpha\rangle W_\alpha \langle\alpha|n'\rangle \langle n'|A|n\rangle. \qquad [14.10]$$

Să introducem acum *operatorul densitate* (sau operatorul statistic)

$$\rho = \sum_{\alpha=1}^{N} |\alpha\rangle W_\alpha \langle\alpha|. \qquad [14.11]$$

Luând elementele de matrice ale operatorului de densitate între stările de bază $|n\rangle$, obţinem matricea de densitate în reprezentarea $\{n\}$, ale cărei elemente sunt

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\rho_{nn'} \equiv \langle n|\rho|n'\rangle = \sum_{\alpha=1}^{N} \langle n|\alpha\rangle W_\alpha \langle \alpha|n'\rangle = \\ = \sum_{\alpha=1}^{N} W_\alpha c_{n'}^{(\alpha)*} c_n^{(\alpha)}. \qquad [14.12]$$

De observat că, în timp ce operatorul de densitate este independent de alegerea reprezentării, matricea de densitate are forme diferite în reprezentări diferite. Revenind la [14.10] şi folosind [14.12], vedem că

$$\langle A\rangle = \sum_n \sum_{n'} \langle n|\rho|n'\rangle \langle n'|A|n\rangle = \\ = \sum_n \langle n|\rho A|n\rangle = \mathrm{Tr}\,(\rho A) \qquad [14.13]$$

unde simbolul Tr semnifică urma. Astfel, *cunoaşterea matricei de densitate ne permite obţinerea mediei statistice a lui A*. De remarcat că, dacă A este operatorul identitate I şi ne folosim de faptul că stările pure $|\alpha\rangle$ sunt normate la unitate, obţinem condiţia de normare

$$\mathrm{Tr}\,\rho = 1. \qquad [14.14]$$

Dacă stările pure $|\alpha\rangle$ nu sunt normate la unitate, atunci media statistică a lui A este dată de

$$\langle A\rangle = \mathrm{Tr}\,(\rho A) / \mathrm{Tr}\,\rho. \qquad [14.15]$$

După cum se vede din definţia [14.12] matricea de densitate este hermitică, adică

$$\langle n|\rho|n'\rangle = \langle n'|\rho|n\rangle^* \qquad [14.16]$$

şi poate fi diagonalizată întotdeauna printr-o transformare unitară. Elementele diagonale ale matricei de densitate,

$$\rho_{nn} = \langle n|\rho|n\rangle = \sum_{\alpha=1}^{N} W_\alpha \left| c_n^{(\alpha)}\right|^2 \qquad [14.17]$$

au o interpretare fizică simplă. Într-adevăr, probabilitatea aflării sistemului în starea pură $|\alpha\rangle$ este W_α, iar probabilitatea ca $|\alpha\rangle$ să se găsească în starea $|n\rangle$ este $|c_n^{(\alpha)}|^2$. Astfel, elementul diagonal ρ_{nn} ne dă probabilitatea aflării unui membru al colectivului statistic în starea (pură) $|n\rangle$. Din [14.8] şi [14.17] mai observăm că

$$\rho_{nn} \geq 0 \qquad [14.18]$$

astfel încât ρ este un operator pozitiv semidefinit. Mai mult, ţinând seama de [14.18] şi de [14.14], se vede că toate elementele diagonale ale matricei de densitate trebuie să fie astfel încât

$$0 \leq \rho_{nn} \leq 1. \qquad [14.19]$$

Să alegem o reprezentare $\{k\}$ în care matricea de densitate este diagonală. Avem, în această reprezentare,

$$\rho_{kk'} = \rho_{kk}\delta_{kk'} \qquad [14.20]$$

unde ρ_{kk} reprezintă fracţiunea membrilor colectivului statistic aflaţi în starea $|k\rangle$. În plus, folosindu-ne de [14.14] şi [14.19], găsim că

$$\mathrm{Tr}(\rho^2) \leq \mathrm{Tr}(\rho) = 1 \qquad [14.21]$$

relaţie ce rămâne valabilă în orice reprezentare, întrucât urma este invariantă la o transformare unitară. Deoarece matricea de densitate este hermitică, putem scrie rezultatul [14.21] sub forma

$$\sum_n \sum_{n'} |\rho_{nn'}|^2 \leq 1. \qquad [14.22]$$

Să considerăm acum cazul special al unui sistem aflat într-o stare pură, particulară $|\lambda\rangle$. Atunci $W_\alpha = \delta_{\alpha\lambda}$ şi din [14.11] se vede că operatorul de densitate este tocmai

$$\rho^\lambda = |\lambda\rangle\langle\lambda|. \qquad [14.23]$$

Acesta este un operator de proiecţie pe starea $|\lambda\rangle$, cu

$$(\rho^\lambda)^2 = \rho^\lambda. \qquad [14.24]$$

Şi deci, în acest caz, relaţia [14.21] devine

$$\mathrm{Tr}(\rho^\lambda)^2 = \mathrm{Tr}\,\rho^\lambda = 1. \qquad [14.25]$$

Merită să evidenţiem faptul că relaţia $\mathrm{Tr}(\rho^\lambda)^2 = 1$ ne dă un criteriu, invariant la orice transformare unitară, pentru a decide dacă o stare este sau nu este pură. Din [14.10] se vede că, dacă sistemul este într-o stare particulară pură $|\lambda\rangle$, trebuie să avem

$$\langle A\rangle = \langle\lambda|A|\lambda\rangle \qquad [14.26]$$

după cum ne aşteptăm. Acest rezultat se poate obţine şi din [14.13], deoarece

$$\mathrm{Tr}(\rho^\lambda A) = \sum_n \sum_{n'} \langle n|\rho^\lambda|n'\rangle\langle n'|A|n\rangle = \langle\lambda|A|\lambda\rangle. \qquad [14.27]$$

Să folosim reprezentarea $\{k\}$ în care ρ^λ este diagonal. Atunci relaţia de mai sus poate fi sastisfăcută dacă

$$\rho^\lambda_{kk'} = \delta_{k\lambda}\delta_{k\lambda} \qquad [14.28]$$

astfel încât singurul element de matrice nenul al lui ρ^λ este elementul diagonal din linia şi coloana λ şi care este egal cu unitatea. Rezultă că toate valorile proprii ale operatorului densităţii ρ^λ al unei stări pure sunt egale cu zero, cu excepţia uneia care este egală cu unu. Această ultimă proprietate este independentă de alegerea reprezentării şi poate fi folosită pentru a caracteriza matricea de densitate a unei stări pure.

În discuţia anterioară, am notat prin indicii simpli n şi n' liniile şi coloanele matricei de densitate $\rho_{nn'}$. În general, simbolul n se referă la un set de indici dintre care unii pot lua valori discrete, în timp ce alţii pot varia în mod continuu. Totuşi, în multe cazuri, suntem interesaţi doar de anumite proprietăţi particulare ale sistemului, de exemplu, spinul. Vom omite, atunci, dependenţa matricei de densitate de toate celelalte variabile, vom păstra numai indicii relevanţi şi în acest fel definim *matricea redusă de densitate*.

14.2. MATRICEA DE DENSITATE PENTRU UN SISTEM DE SPINI 1/2. POLARIZAREA

Vom considera acum, ca o ilustrare a metodelor generale expuse anterior, cazul simplu al unui sistem de spini 1/2; un fascicul de electroni, de exemplu. Stările pure posibile ale particulei cu spinul 1/2 pot fi notate prin valorile proprii (p_x, p_y, p_z) ale celor

trei componente ale impulsului ei şi prin valorile proprii $m_s\hbar$ (cu $m_s = \pm 1/2$) ale proiecţiei spinului ei de-a lungul unei axe pe care o alegem ca axă z. Vectorii *ket* corespunzători vor fi notaţi astfel $|p_x, p_y, p_z, m_s\rangle$. În acest caz, elementele matricei de densitate sunt date de

$$\langle n|\rho|n'\rangle = \left\langle p_x, p_y, p_z, m_s \middle| \rho \middle| p'_x, p'_y, p'_z, m'_s \right\rangle. \qquad [14.29]$$

De notat că indicii de impuls iau valori continue, în timp ce indicii de spin sunt discreţi. Deoarece ne interesează acum numai proprietăţile de spin, vom ignora indicii de impuls şi ne vom concentra atenţia asupra matricei *reduse* de densitate $\langle m_s|\rho|m'_s\rangle$, care în spaţiul spinului este o matrice 2×2.

Să considerăm, de exemplu, două fascicule de electroni. Primul conţine N_a electroni preparaţi în starea pură $|\chi^{(a)}\rangle$ iar cel de al doilea N_b electroni preparaţi, independent de primii, în starea pură $|\chi^{(b)}\rangle$. Expresia [14.11] ne spune că operatorul densităţii ce descrie fasciculul reunit este dat de

$$\rho = W_a\left|\chi^{(a)}\right\rangle\left\langle\chi^{(a)}\right| + W_b\left|\chi^{(b)}\right\rangle\left\langle\chi^{(b)}\right| \qquad [14.30]$$

unde ponderile statistice W_a şi W_b sunt date de

$$W_a = \frac{N_a}{N_a + N_b}, \qquad W_b = \frac{N_b}{N_a + N_b}. \qquad [14.31]$$

Să alegem acum două stări de bază $|\chi_1\rangle$ şi $|\chi_2\rangle$, de exemplu cei doi spinori de bază $|\alpha\rangle$ şi $|\beta\rangle$, definiţi prin [6.208], ce corespund, respectiv stărilor cu "spinul sus" şi "spinul jos". Dezvoltând pe $|\chi^{(a)}\rangle$ şi $|\chi^{(b)}\rangle$ după aceste stări de bază $|\chi_1\rangle \equiv |\alpha\rangle$ şi $|\chi_2\rangle \equiv |\beta\rangle$, avem

$$\left|\chi^{(a)}\right\rangle = c_1^{(a)}\left|\chi_1\right\rangle + c_2^{(a)}\left|\chi_2\right\rangle \qquad [14.32a]$$

$$\left|\chi^{(b)}\right\rangle = c_1^{(b)}\left|\chi_1\right\rangle + c_2^{(b)}\left|\chi_2\right\rangle \qquad [14.32b]$$

Din [14.12] se vede că matricea de densitate, în reprezentarea $\{|\chi_i\rangle;\ i = 1,2\}$, este dată de

$$\rho = \begin{pmatrix} W_a\left|c_1^{(a)}\right|^2 + W_b\left|c_1^{(b)}\right|^2 & W_a c_1^{(a)} c_2^{(a)*} + W_b c_1^{(b)} c_2^{(b)*} \\ W_a c_1^{(a)*} c_2^{(a)} + W_b c_1^{(b)*} c_2^{(b)} & W_a\left|c_2^{(a)}\right|^2 + W_b\left|c_2^{(b)}\right|^2 \end{pmatrix} \qquad [14.33]$$

În particular, dacă amestecul este format din N_1 electroni preparaţi în starea cu "spinul sus" $|\chi_1\rangle \equiv |\alpha\rangle$ şi N_2 electroni preparaţi în starea cu "spinul jos" $|\chi_2\rangle \equiv |\beta\rangle$, fasciculul reunit va fi reprezentat de operatorul de densitate

$$\rho = W_1\left|\chi_1\right\rangle\left\langle\chi_1\right| + W_2\left|\chi_2\right\rangle\left\langle\chi_2\right| \qquad [14.34]$$

cu $W_1 = N_1/(N_1+N_2)$. Deoarece, în acest caz, $c_1^{(a)} = c_2^{(b)} = 1$ şi $c_1^{(b)} = c_2^{(a)} = 0$, se vede că matricea de densitate [14.33] devine

$$\rho = \begin{pmatrix} W_1 & 0 \\ 0 & W_2 \end{pmatrix} \qquad [14.35]$$

fiind, astfel, diagonală în reprezentarea $\{|\chi_i\rangle\}$.

Polarizarea

Fie ρ o matrice 2×2, generală, ce descrie un sistem de spini 1/2. Deoarece matricea 2×2 unitate, I şi cele trei matrice de spin Pauli [6.243] formează un set complet pentru matricele 2×2, matricea de densitate se poate scrie sub forma

$$\rho = a_0 I + a_x\sigma_x + a_y\sigma_y + a_z\sigma_z = a_0 I + \mathbf{a}\cdot\hat{\sigma} \qquad [14.36]$$

unde a_0, a_x, a_y şi a_z sunt patru parametri complecşi. Valoarea parametrului a_0 se poate obţine imediat calculând urma în ambii membri ai acestei relaţii. Deoarece $\mathrm{Tr}\rho = 1$ (vezi [14.14], $\mathrm{Tr}I = 2$ şi $\mathrm{Tr}\sigma_i = 0$ (cu $i = x, y, z$), se vede că

$$a_0 = \frac{1}{2}. \qquad [14.37]$$

Pentru a înţelege semnificaţia coeficienţilor a_i ($i = x, y, z$), să calculăm valoarea medie a lui σ_i. În acord cu [14.13], avem

$$\langle\sigma_i\rangle = \mathrm{Tr}(\rho\sigma_i). \qquad [14.38]$$

Din [14.36] şi împreună cu faptul că $\mathrm{Tr}(\sigma_i\sigma_j) = 2\delta_{ij}$, obţinem

$$\langle\sigma_i\rangle = 2a_i. \qquad [14.39]$$

Folosindu-ne de [14.37] şi [14.39] putem rescrie [14.36] sub forma

$$\rho = \frac{1}{2}(I + \hat{\sigma}\cdot\mathbf{P}) \qquad [14.40]$$

unde am introdus *vectorul de polarizare*

$$\mathbf{P} = \langle\hat{\sigma}\rangle. \qquad [14.41]$$

Folosind reprezentarea explicită a matricelor Pauli [6.243], putem scrie [14.40] sub forma

$$\rho = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 1+P_z & P_x - iP_y \\ P_x + iP_y & 1-P_z \end{pmatrix}. \qquad [14.42]$$

Pentru a da o interpretare fizică simplă vectorului de polarizare $\mathbf{P}$, să-l diagonalizăm pe ρ. În acest fel găsim că

$$\rho = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 1+P & 0 \\ 0 & 1-P \end{pmatrix} \qquad [14.43]$$

unde mărimea $P = \pm|\mathbf{P}| = \pm(P^2_x + P^2_y + P^2_z)^{1/2}$ se poate obţine din relaţia

$$P^2 = 1 - 4\det\rho \qquad [14.44]$$

unde $\det\rho$ reprezintă determinantul matricei de densitate. Se vede din [14.42] şi [14.43] că în reprezentarea în care ρ este diagonal există relaţiile

$$P_x = P_y = 0, \qquad P = P_z \qquad [14.45]$$

astfel încât matricea de densitate capătă forma diagonală, dacă se alege direcţia vectorului de polarizare $\mathbf{P}$ ca axă z a sistemului de coordonate. Remarcăm, din [14.40], că în această reprezentare şi $\hat{\sigma}\cdot\mathbf{P}$ este tot diagonal. Astfel, dacă $|\chi\uparrow\rangle$ şi $|\chi\downarrow\rangle$ desemnează vectorii *ket* corespunzători "spinului sus" şi "spinului jos" cu axa z de-a lungul lui $\mathbf{P}$, putem scrie

$$\hat{\sigma}\cdot\mathbf{P}|\chi\uparrow\rangle = P|\chi\uparrow\rangle \qquad [14.46a]$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

şi

$$\hat{\sigma}\cdot\mathbf{P}\,|\chi_{\downarrow}\rangle = -P|\chi_{\downarrow}\rangle. \qquad [14.46b]$$

Revenind la [14.43] şi reamintindu-ne interpretarea fizică a elementelor diagonale ale matricei de densitate aşa cum rezultă din [14.17], se vede că mărimea $(1 + P)/2$ este probabilitatea de a afla starea pură cu "spinul sus" în direcţia P între stările din amestec. Această probabilitate se poate exprima ca $N_+/(N_+ + N_-)$, unde N_+ este numărul de cazuri în care o măsurare a spinului dă valoarea $\hbar/2$ în direcţia P (direcţia z), iar N_- este numărul de cazuri în care se obţine $-\hbar/2$. Astfel, avem

$$\frac{1}{2}(1+P) = \frac{N_+}{N_+ + N_-}. \qquad [14.47]$$

În mod similar, mărimea $(1 - P)/2$ este probabilitatea de a afla, în amestec, starea pură cu "spinul jos" în lungul lui P, iar această probabilitate este şi ea dată de $N_-/(N_+ + N_-)$:

$$\frac{1}{2}(1-P) = \frac{N_-}{N_+ + N_-}. \qquad [14.48]$$

Astfel, din [14.47] şi [14.48], vedem că

$$P = \frac{N_+ - N_-}{N_+ + N_-}. \qquad [14.49]$$

este egală cu probabilitatea de a găsi sistemul în stare $|\chi\uparrow\rangle$ minus aceea de a-l găsi în starea $|\chi\downarrow\rangle$. P se numeşte *polarizarea* sistemului.

De remarcat faptul că atunci când $P = 0$ matricea de densitate în forma diagonală [14.43] devine

$$\rho = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} \end{pmatrix} \qquad [14.50]$$

astfel încât $\rho = I/2$ şi $\mathrm{Tr}(\rho^2) = 1/2$. Se zice că sistemul se află într-o stare complet *nepolarizată* sau într-o stare complet *aleatoare*. Mai general, forma diagonală a unei matrice de densitate $N\times N$ corespunzând unei stări complet aleatorii este dată de

$$\rho = \frac{1}{N} I. \qquad [14.51]$$

Din contra, atunci când sistemul este într-o *stare pură* operatorul de densitate este astfel încât $\rho^2 = \rho$ (vezi relaţia [14.24]), astfel încât pentru sistemul de spini 1/2, aici în discuţie, avem, din [14.40],

$$\frac{1}{4}[I + 2\hat{\sigma}\cdot\mathbf{P} + (\hat{\sigma}\cdot\mathbf{P})^2] = \frac{1}{4}(I + 2\hat{\sigma}\cdot\mathbf{P} + P^2) = \frac{1}{2}(I + \hat{\sigma}\cdot\mathbf{P}) \qquad [14.52]$$

implicând faptul că $P^2 = 1$. Există astfel două stări pure ce corespund valorilor $P = +1$, respectiv $P = -1$, astfel încât sistemul este complet polarizat în sensul vectorului de polarizare P (când $P = 1$) sau în sens opus (când $P = -1$). În cazul acestor stări pure, cu proiecţia spinului $\pm\hbar/2$ de-a lungul axei z (luată în lungul lui P) matricele de densitate sunt date, respectiv prin

$$\rho = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \qquad \text{pentru } P = +1 \qquad [14.53a]$$

şi

$$\rho = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \qquad \text{pentru } P = -1. \qquad [14.53b]$$

Comparând [14.50] cu [14.53], se vede că matricea de densitate a unui sistem complet nepolarizat se poate scrie ca

$$\rho_{unpol} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} \end{pmatrix} = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} + \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}. \qquad [14.54]$$

Deci, un sistem nepolarizat de particule cu spin 1/2 (în care toate direcţiile spinului sunt egal probabile) poate fi considerat a fi alcătuit dintr-un amestec egal a două sisteme complet polarizate, unul în care toate particulele au spinul aliniat cu direcţia z şi un al doilea în care un număr egal de particule au spinii orientaţi în direcţia opusă. Trebuie, totuşi, accentuat faptul că descompunerea din [14.54] nu este unică; ea se poate face într-un număr nelimitat de feluri.

Tocmai am văzut că atunci când $P = 0$ sau $|P| = 1$ avem sisteme complet nepolarizate, respectiv complet polarizate. Pentru toate valorile intermediare ale lui $|P|$, astfel încât $0 < |P| < 1$, se zice că sistemul este *parţial polarizat*. În acest caz avem

$$\frac{1}{2} < \mathrm{Tr}(\rho^2) = \frac{1}{2}(1 + P^2) < 1. \qquad [14.55]$$

Deoarece $\mathrm{Tr}(\rho^2)$ este o funcţie crescătoare de $|P|$, $\mathrm{Tr}(\rho^2) = 1/2$ pentru un sistem complet nepolarizat, iar $\mathrm{Tr}(\rho^2)=1$ pentru un sistem complet polarizat, este natural să numim $|P|$ *gradul de polarizare* a sistemului. Revenim la forma diagonală [14.43] a matricei de densitate, şi folosindu-ne de [14.50] şi [14.53] împreună cu identitatea

$$\rho = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 1+P & 0 \\ 0 & 1-P \end{pmatrix} = P\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} + (1-P)\begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} \end{pmatrix} \qquad [14.56]$$

vedem că sistemul de spini 1/2 cu polarizarea P se poate considera ca fiind alcătuit dintr-o parte complet polarizată şi o parte nepolarizată, amestecate în proporţia $P/(1 - P)$.

Vom încheia această analiză a sistemelor de spini 1/2 prin luarea în considerare a problemei numărului de parametri necesari pentru a specifica matricea de densitate. Se vede din [14.42] că pentru un sistem de spini 1/2 într-o stare *mixtă* matricea de densitate 2×2 este *complet* determinată prin *trei* parametri reali independenţi (P_x, P_y, P_z). Acest lucru se poate înţelege uşor în felul următor. O matrice complexă 2×2 are patru elemente complexe ce corespund la opt parametri reali. Deoarece matricea de densitate satisface condiţia de hermiticitate [14.16] numărul parametrilor reali independenţi se reduce la patru. În fine, condiţia de normare [14.14] reduce acest număr la trei. Astfel, pentru un sistem de spini 1/2 într-o stare mixtă este nevoie numai de *trei măsurări independente* pentru a determina matricea de densitate şi astfel starea sistemului. Dacă ne limităm acum la cazul *stărilor pure*, discuţia anterioară ne arată că trebuie satisfăcută încă o constrângere $P^2 = 1$, astfel încât rămân numai *doi* parametri reali independenţi.

Împrăştierea particulelor de spin 1/2 pe particule de spin zero

Ca un exemplu al utilizării matricei de densitate şi a vectorului de polarizare, vom analiza împrăştierea elastică a particulelor de spin 1/2 pe particule de spin 0. Această analiză se poate aplica, de exemplu, la împrăştierea nucleonilor pe pioni.

Luând axa de cuantificare în lungul direcţiei de incidenţă, paralelă cu axa z, componenta z a spinului particulelor de spin 1/2 este $S_z = m\hbar$, iar starea finală a spinului este $S_z = m'\hbar$. Vom nota amplitudinea de împrăştiere corespunzătoare prin $f_{m'm}(\theta, \phi)$, unde (θ, ϕ) sunt unghiurile polare ale impulsului relativ $\hbar\mathbf{k}'$ al particulelor în starea finală. Dacă impulsul relativ iniţial este $\hbar\mathbf{k}$, paralel cu axa z, atunci, în împrăştierea elastică,

$$k = |\mathbf{k}| = |\mathbf{k}'|, \qquad \mathbf{k}\cdot\mathbf{k}' = k^2\cos\theta. \tag{14.57}$$

Amplitudinea $f_{m'm}(\theta, \phi)$ formează în spaţiul spinului o matrice bidimensională, deoarece atât m, cât şi m' pot lua valorile $\pm 1/2$. Matricea $f_{m'm}(\theta, \phi)$ nu este, în general, diagonală deoarece interacţia dintre particulele de spin 0 şi de spin 1/2 poate să depindă şi de spin. Dacă particulele de spin 1/2 sunt nepolarizate în starea iniţială şi nu se face în starea finală nici o măsurare a spinului, secţiunea eficace diferenţială poate fi aflată prin sumarea lui $|f_{m'm}(\theta, \phi)|^2$ peste toate stările finale de spin şi medierea peste stările iniţiale de spin

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{unp}} = \frac{1}{2}\sum_{m}\sum_{m'}\left|f_{m'm}(\theta,\phi)\right|^2. \tag{14.58}$$

Se poate deduce forma lui $f_{m'm}(\theta, \phi)$ apelând la invarianţa la rotaţii. Singurii vectori din care putem să-l construim pe $f_{m'm}(\theta, \phi)$ sunt $\mathbf{k}$, $\mathbf{k}'$ şi $\hat{\sigma}$, unde $\mathbf{S} = (\hbar/2)\,\hat{\sigma}$ este operatorul de spin al particulei de spin 1/2. Cu aceşti trei vectori se pot construi cinci mărimi independente şi invariante la rotaţii, şi anume produsele scalare $\mathbf{k}\cdot\mathbf{k}$, $\mathbf{k}\cdot\mathbf{k}'$, $\hat{\sigma}\cdot(\mathbf{k}\times\mathbf{k}')$ şi $\hat{\sigma}\cdot\mathbf{k}'$. Dintre acestea, numai primele trei sunt invariante la transformările $\mathbf{k}\to-\mathbf{k}$, $\mathbf{k}'\to-\mathbf{k}'$ şi $\mathbf{S}\to\mathbf{S}$, şi deci conservă paritatea. Atunci, pentru interacţii cu conservarea parităţii (cum ar fi interacţiile electromagnetice şi nucleare tari), $f_{m',m}(\theta, \phi)$ se poate scrie sub forma

$$f_{m'm}(\theta,\phi) = f(\theta)\,\delta_{m'm} + ig(\theta)\langle m'|\hat{\sigma}|m\rangle\cdot\hat{\mathbf{n}} \tag{14.59}$$

unde $\hat{\mathbf{n}}$ este vectorul unitar normal pe planul de împrăştiere, definit astfel

$$\hat{\mathbf{n}} = (\mathbf{k}\times\mathbf{k}')/|\mathbf{k}\times\mathbf{k}'|. \tag{14.60}$$

Amplitudinile $f(\theta)$ şi $g(\theta)$ sunt funcţii numai de k^2 (sau de energia incidentă) şi de $\mathbf{k}\cdot\mathbf{k}'$. Vedem, din [14.59], că $f_{m'm}(\theta, \phi)$ este elementul de matrice în spaţiul spinului al unui operator definit astfel

$$\mathbf{f} = f(\theta)I + ig(\theta)\,\hat{\sigma}\cdot\hat{\mathbf{n}}\ . \tag{14.61}$$

Să considerăm, acum, împrăştierea dintr-o stare iniţială de spin $|\chi\rangle$ într-o stare finală arbitrară de spin $|\chi'\rangle$, unde $|\chi\rangle$ şi $|\chi'\rangle$ sunt de forma [14.32]. Secţiunea eficace diferenţială este dată atunci de

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |\langle\chi'|\mathbf{f}|\chi\rangle|^2. \tag{14.62}$$

Să presupunem că fasciculul inițial de particule cu spinul 1/2 nu este într-o stare pură, ci este parțial polarizat și descris de operatorul densității ρ sau de vectorul de polarizare P legat de ρ prin [14.40]. Dacă P este paralel cu axa z (polarizare longitudinală), atunci din [14.49]

$$P = \frac{N_+ - N_-}{N_+ + N_-} \qquad [14.63]$$

unde N_+ și N_- sunt egale cu numărul de măsurări ale lui S_z pe fasciculul incident care ar da rezultatele $\hbar/2$ și, respectiv $-\hbar/2$.

Operatorul densității ρ' care descrie fasciculul particulelor împrăștiate în direcția (θ, ϕ) se poate obține prin operatorul f, în felul următor. Funcția de spin $|\chi'\rangle$ care provine din starea inițială de spin pură $|\chi\rangle$ se poate scrie ca $C\mathbf{f}|\chi\rangle$, unde C este un factor de normare. Folosind [14.30], operatorul de densitate ρ' este dat de

$$\rho' = \sum_i W_i |C|^2 |\mathbf{f}\chi^i\rangle\langle\chi^i\mathbf{f}| \qquad [14.64]$$

unde W_i este ponderea statistică a stării pure de spin $|\chi^i\rangle$ în fasciculul inițial. Expresia [14.64] a lui ρ' se poate rescrie sub forma

$$\rho' = |C|^2 \mathbf{f}\left(\sum_i W_i |\chi^i\rangle\langle\chi^i|\right)\mathbf{f}^\dagger = \qquad [14.65]$$

$$= |C|^2 \mathbf{f}\rho\mathbf{f}^\dagger.$$

Condiția $\mathrm{Tr}\rho' = 1$ îl determină pe $|C|^2$ și, în final, găsim că

$$\rho' = \frac{\mathbf{f}\rho\mathbf{f}^\dagger}{\mathrm{Tr}(\mathbf{f}\rho\mathbf{f}^\dagger)}. \qquad [14.66]$$

Această relație între operatorii densității finali și inițiali este, de fapt, foarte generală. În cazul prezent al împrăștierii particulelor de spin 0 pe particule de spin 1/2 relația anterioară se poate exprima convenabil în termenii vectorilor de polarizare P și P' ale fasciculelor inițial și final. Găsim, din [14.40], [14.13] și [14.66] că

$$\mathbf{P}' = \mathrm{Tr}(\rho'\hat{\sigma}) = \frac{\mathrm{Tr}(\mathbf{f}\mathbf{f}^\dagger\hat{\sigma}) + \mathrm{Tr}(\mathbf{f}(\hat{\sigma}\cdot\mathbf{P})\mathbf{f}^\dagger\hat{\sigma})}{\mathrm{Tr}(\mathbf{f}\mathbf{f}^\dagger) + \mathrm{Tr}(\mathbf{f}(\hat{\sigma}\cdot\mathbf{P})\mathbf{f}^\dagger)}. \qquad [14.67]$$

Dacă fasciculul inițial este nepolarizat și nu se face nici o măsurare a spinului în starea finală, secțiunea eficace diferențială este dată de[14.58], ce se poate scrie ca

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\mathrm{unpol}} = \frac{1}{2}\mathrm{Tr}(\mathbf{f}\mathbf{f}^\dagger) = |f(\theta)|^2 + |g(\theta)|^2 \qquad [14.68]$$

iar polarizarea produsă în fasciculul împrăștiat în direcția (θ, ϕ) este

$$\mathbf{P}' = \frac{\mathrm{Tr}(\mathbf{f}\mathbf{f}^\dagger\hat{\sigma})}{2(d\sigma/d\Omega)_{\mathrm{unpol}}} = S(\theta)\,\hat{\mathbf{n}} \qquad [14.69]$$

unde

$$S(\theta) = \frac{2\,\mathrm{Im}\{f(\theta)g^*(\theta)\}}{(d\sigma/d\Omega)_{\mathrm{unpol}}} \qquad [14.70]$$

și am folosit și [14.61].

Altă mărime importantă este secţiunea eficace diferenţială sumată peste toate stările finale de spin, dar provenind dintr-o stare particulară, pură, χ^{ν}. Din [14.62], aceasta este

$$\frac{d\sigma^{\nu}}{d\Omega} = \sum_{f} \left|\langle \chi^{f} | \mathbf{f} | \chi^{\nu} \rangle\right|^2 =$$

$$= \sum_{f} \langle \chi^{\nu} | \mathbf{f}^{\dagger} | \chi^{f} \rangle \langle \chi^{f} | \mathbf{f} | \chi^{\nu} \rangle = \qquad [14.71]$$

$$= \langle \chi^{\nu} | \mathbf{f}\mathbf{f}^{\dagger} | \chi^{\nu} \rangle.$$

Dacă fasciculul incident este un amestec incoerent de stări pure χ^{ν} cu ponderile statistice W_{ν} descris de matricea de densitate ρ, secţiunea eficace diferenţială *medie*, sumată peste toate stările finale de spin, devine

$$\frac{d\bar{\sigma}}{d\Omega} = \sum_{\nu} W_{\nu} \langle \chi^{\nu} | \mathbf{f}^{\dagger}\mathbf{f} | \chi^{\nu} \rangle = \mathrm{Tr}\,(\mathbf{f}\rho\mathbf{f}^{\dagger}). \qquad [14.72]$$

Folosind [14.40] şi [14.61] împreună cu rezultatul [6.241] găsim că

$$\frac{d\bar{\sigma}}{d\Omega} = |f(\theta)|^2 + |g(\theta)|^2 + 2\,\mathrm{Im}\left[\{f(\theta)g^{*}(\theta)\}\right](\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{P}) =$$

$$= \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{nepol}} [1 + S(\theta)\,(\hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{P})] \qquad [14.73]$$

unde, ca înainte, $(d\sigma/d\Omega)_{\text{nepol}}$ este secţiunea eficace diferenţială a unui fascicul incident nepolarizat [14.68], iar $S(\theta)$ este definită prin [14.70]. Vedem că această secţiune eficace depinde nu numai de energia şi de unghiul de împrăştiere θ, dar şi de vectorul iniţial de polarizare P al particulelor cu spinul 1/2.

Împrăştierea dublă

Se poate detecta polarizarea produsă de o ciocnire, lăsând fasciculul împrăştiat de particule cu spinul 1/2 să fie împrăştiat a doua oară pe o ţintă cu spin 0. În fig.14.1 este ilustrată această împrăştiere dublă. După o primă ciocnire în A fasciculul este polarizat în direcţia $\hat{\mathbf{n}}$ (vezi [14.69]) care iese din planul figurii. Această direcţie poate fi luată drept axă x, iar pentru cea de a doua ciocnire din B se poate lua ca axă z linia AB. Secţiunea eficace diferenţială pentru împrăştierea sub unghiurile (θ_2, ϕ_2) la cea de a doua ciocnirre este dată în termenii polarizării $P_{\mathrm{A}}(\theta_1)$ produsă de prima ciocnire

$$\frac{d\bar{\sigma}(\theta_2, \phi_2)}{d\Omega} = |f(\theta_2)|^2 + |g(\theta_2)|^2 +$$

$$+ 2\left[\mathrm{Im}\{f(\theta_2)g^{*}(\theta_2)\}\right] n_x^{\mathrm{B}} P_{\mathrm{A}}(\theta_1). \qquad [14.74]$$

Luând planul celei de a doua ciocniri acelaşi cu cel al primei ciocniri, $n_x^{\mathrm{B}} = 1$ la împrăştierea la dreapta liniei AB şi -1 la împrăştierea la stânga.

BCU IAŞI CENTRU UNIVERSITAR LIBRARY

Se defineşte *parametrul de asimetrie* ε astfel

$$\varepsilon = \frac{(d\bar{\sigma}/d\Omega)_R - (d\bar{\sigma}/d\Omega)_L}{(d\bar{\sigma}/d\Omega)_R + (d\bar{\sigma}/d\Omega)_L} \qquad [14.75]$$

unde $(d\bar{\sigma}/d\Omega)_{R,L}$ înseamnă secţiunea eficace diferenţială a celei de a doua împrăştieri spre dreapta, respectiv spre stânga.

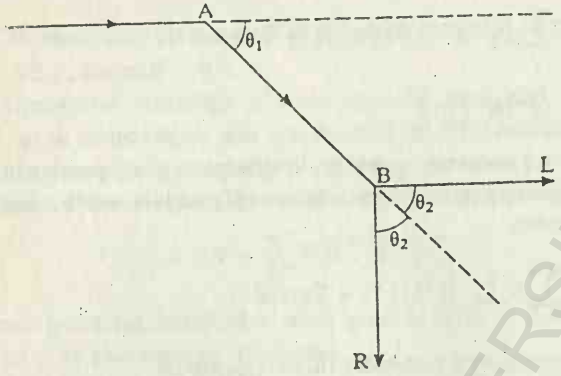


Fig.14.1 O experienţă cu împrăştiere dublă. Un fascicul de particule cu spinul 1/2 este împrăştiat de o ţintă cu spin zero aflată în *A*, urmată de o a doua împrăştiere pe o altă ţintă de spin 0.

Avem, din [14.74]

$$\varepsilon = \frac{2P_A(\theta_1)\,\mathrm{Im}\{f(\theta_2)g^*(\theta_2)\}}{|f(\theta_2)|^2 + |g(\theta_2)|^2} = P_A(\theta_1)P_B(\theta_2) \qquad [14.76]$$

unde $P_B(\theta_2)$ este polarizarea produsă prin împrăştierea lui B a unui fascicul iniţial nepolarizat. Dacă particulele de spin 0 din B sunt aceleaşi cu cele din A şi dacă $\theta_1 = \theta_2$

$$\varepsilon = \left(P_A(\theta_1)\right)^2 \qquad [14.77]$$

astfel încât o măsură a lui ε determină mărimea (dar nu şi semnul) lui P_A.

14.3. ECUAŢIA DE MIŞCARE PENTRU MATRICEA DE DENSITATE

Să presupunem că lucrăm în formularea Schrödinger, iar la timpul $t = t_0$ un amestec oarecare este reprezentat prin operatorul densităţii

$$\rho(t_0) = \sum_{\alpha=1}^{N} |\alpha(t_0)\rangle W_\alpha \langle\alpha(t_0)| \qquad [14.78]$$

Am văzut în secţiunea 5.7 că stările pure variază în timp după ecuaţia

$$|\alpha(t)\rangle = U(t,t_0)|\alpha(t_0)\rangle \qquad [14.79a]$$

având pentru stările adjuncte

$$\langle\alpha(t)| = \langle\alpha(t_0)|U^\dagger(t,t_0) \qquad [14.79b]$$

unde $U(t, t_0)$ este operatorul de evoluţie. Ca rezultat, operatorul de densitate este şi el o funcţie de timp:

BCU IAŞI | CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\rho(t) = \sum_{\alpha=1}^{N} |\alpha(t)\rangle W_\alpha \langle\alpha(t)| =$$

$$= \sum_{\alpha=1}^{N} U(t,t_0)|\alpha(t_0)\rangle W_\alpha \langle\alpha(t_0)|U^\dagger(t,t_0) = \qquad [14.80]$$

$$= U(t,t_0)\left[\sum_{\alpha=1}^{N} |\alpha(t_0)\rangle W_\alpha \langle\alpha(t_0)|\right] U^\dagger(t,t_0).$$

Folosind [14.78] şi presupunând că ponderile statistice W_α sunt constante, aflăm ecuaţia de evoluţie pentru operatorul densităţii,

$$\rho(t) = U(t,t_0)\,\rho(t_0)\,U^\dagger(t,t_0) \qquad [14.81]$$

care ne arată că se poate obţine $\rho(t)$ din $\rho(t_0)$ efectuând transformarea unitară $U(t, t_0)$. De notat faptul că, dacă hamiltonianul H este independent de timp, atunci din [5.219] avem $U(t, t_0) = \exp[-iH(t - t_0)/\hbar]$, iar

$$\rho(t) = e^{-iH(t-t_0)/\hbar}\,\rho(t_0)\,e^{iH(t-t_0)/\hbar}. \qquad [14.82]$$

Să derivăm acum [14.81] în raport cu timpul, folosind relaţia [5.212] satisfăcută de operatorul de evoluţie $U(t, t_0)$

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}U(t,t_0) = HU(t,t_0) \qquad [14.83a]$$

şi ecuaţia corespunzătoare pentru operatorul adjunct $U^\dagger(t, t_0)$

$$-i\hbar\frac{\partial}{\partial t}U^\dagger(t,t_0) = U^\dagger(t,t_0)H. \qquad [14.83b]$$

Astfel, avem

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\rho(t) = \left[i\hbar\frac{\partial}{\partial t}U(t,t_0)\right]\rho(t_0)U^\dagger(t,t_0) + U(t,t_0)\rho(t_0)\left[i\hbar\frac{\partial}{\partial t}U^\dagger(t,t_0)\right] = \qquad [14.84]$$
$$= HU(t,t_0)\rho(t_0)U^\dagger(t,t_0) - U(t,t_0)\rho(t_0)U^\dagger(t,t_0)H$$

iar prin folosirea relaţiei [14.81], obţinem ecuaţia de mişcare pentru $\rho(t)$

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\rho(t) = [H, \rho(t)] \qquad [14.85]$$

Adesea această ecuaţie se mai numeşte şi *ecuaţia Liouville*, pentru că are aceeaşi formă cu ecuaţia de mişcare care în mecanica statistică clasică descrie distribuţia de probabilitate în spaţiul fazelor. Merită de notat că ecuaţia Liouville [14.85] este similară cu ecuaţia de mişcare Heisenberg [5.262] a unei *observabile*. Reamintim, totuşi, că din [14.85] sunt în formularea Schrödinger. După cum s-a văzut în secţiunea 5.8, pentru a trece de la formularea Schrödinger la formularea Heisenberg, trebuie făcută transformarea unitară $U^\dagger(t, t_0)$. Rezultă că, aşa cum se vede din [14.81], în formularea Heisenberg operatorul de densitate ρ_H este

$$\rho_H = \rho(t_0) \qquad [14.86]$$

încât este fixat în timp, iar ecuaţia Liouville [14.85] nu se mai aplică.

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Revenind la formularea Schrödinger, putem acum obţine uşor ecuaţia de mişcare a valorii medii a unei observabile. Folosind ecuaţia de bază [14.13] şi ecuaţia Liouville [14.85], se vede că pentru un operator A ce nu depinde explicit de timp avem

$$\frac{\partial}{\partial t}\mathrm{Tr}\,(\rho A) = \mathrm{Tr}\,(A\frac{\partial}{\partial t}\rho) = -\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\mathrm{Tr}\,(A[H,\rho]) = \\ = -\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\mathrm{Tr}\,(AH\rho - A\rho H) = -\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\mathrm{Tr}\,([A,H]\rho) \qquad [14.87]$$

unde am folosit faptul că urma produsului a două matrice nu depinde de ordinea factorilor.

14.4. ANSAMBLURI STATISTICE CUANTICE

Când s-a introdus matricea de densitate în secţiunea 14.1, s-a considerat un ansamblu statistic compus din N subsisteme identice, toate descrise de acelaşi hamiltonian. Mărimile de interes fizic sunt mediile pe ansamblul statistic şi sunt determinate de [14.13] în termenii matricei de densitate, media luând în considerare atât natura statistică a ansamblului, cât şi media cuantică ce apare din natura probabilistică a teoriei cuantice. Vom vedea că, atunci când ne ocupăm de sisteme de particule identice, cerinţa ca funcţia de undă totală să fie simetrică (pentru bozoni) sau antisimetrică (pentru fermioni) la permutarea a oricăror două particule, conduce la efecte deosebite în statistica cuantică.

Ne vom preocupa numai de sisteme în echilibru pentru care mediile mărimilor fizice sunt constante, astfel încât operatorul densităţii este independent de timp

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho = 0. \qquad [14.88]$$

Ca aşa să stea lucrurile, operatorul densităţii ρ trebuie să comute cu hamiltonianul H (vezi [14.85]), iar H trebuie să fie independent de t. Rezultă că ρ poate fi exprimată ca o funcţie explicită de H

$$\rho = \rho(H) \qquad [14.89]$$

şi, dacă alegem ca funcţii de bază $|n\rangle$ funcţiile proprii ale lui H, atât H, cât şi ρ trebuie să fie diagonale

$$H_{nm} = E_n\delta_{nm}; \qquad \rho_{nm} = \rho_{nn}\delta_{nm}. \qquad [14.90]$$

Probabilitatea ca un subsistem ales la întâmplare dintr-un ansamblu să fie găsit în starea proprie $|n\rangle$ este determinată de ρ_{nn} (vezi discuţia ce urmează relaţiei [14.17]), iar aceasta este o funcţie ce depinde de valoarea proprie corespunzătoare E_n. S-a constatat că sunt utile câteva tipuri diferite de ansamble statistice, iar dependenţa funcţională precisă a lui ρ_{nn} de E_n depinde de care anume ansamblu statistic este vorba. Vom începe cu ansamblul microcanonic, potrivit pentru descrierea unui sistem închis.

Ansamblul microcanonic

Într-un ansamblu microcanonic, fiecare din subsistemele identice ce compun ansamblul constă dintr-un număr fix de particule $\mathcal{N}$ conţinute într-un volum $\mathcal{V}$, iar energia E a fiecărui subsistem se află într-un interval mic specificat $E_0 \le E \le E_0 + \Delta$, unde $\Delta \gg E_0$. Cu aceste condiţii, numărul total de stări (pure) *distincte* în care se poate găsi un

membru al ansamblului este notat prin Γ şi este funcţie de $\mathcal{N}$, $\mathcal{V}$, E_0 şi Δ. Vom nota prin $\mathcal{H}$ hamiltonianul fiecărui subsistem. Se introduc acum postulatele fundamentale:

1. există o probabilitate *a priori* egală de a găsi sistemul în oricare dintre aceste stări;
2. fazele amplitudinilor de probabilitate $c_n^{(\alpha)}$ (vezi [14.4]) care determină funcţia de undă a fiecărui membru α al ansamblului sunt distribuite la întâmplare. Acest lucru este echivalent cu cerinţa ca membrii ansamblului să nu interacţioneze, încât funcţiile de undă corespunzătoare să nu interfere unele cu altele.

Ca o consecinţă a postulatului 1, în reprezentarea energiei (în care $\mathcal{H}$ este diagonal), avem

$$\rho_{nn} = 1/\Gamma \qquad [14.91]$$

pentru toate stările din intervalul $E_0 \le E \le E_0 + \Delta$ şi

$$\rho_{nn} = 0 \qquad [14.92]$$

pentru toate celelalte stări.

Se poate defini acum *entropia* sistemului, ca fiind

$$S = k \log \Gamma \qquad [14.93]$$

unde k este constanta lui Boltzmann. Acest lucru concordă cu definiţia uzuală din termodinamică, numai că acum trebuie să-l calculăm pe Γ folosind mecanica cuantică. De notat că dacă $\Gamma = 1$, toate subsistemele sunt în aceeaşi stare. În acest caz entropia S se anulează, iar sistemul este perfect ordonat. Dacă Γ este mai mare ca 1 sistemul este dezordonat, S dând o măsură a acestei dezordini. Se poate demonstra că entropia definită prin [14.93] are proprietăţile bine cunoscute :

1. Entropia unui sistem închis atinge valoarea sa maximă, atunci când sistemul este în echilibru termodinamic.
2. Entropia este aditivă, în sensul că dacă un sistem se împarte în două părţi cu entropiile S_1, respectiv S_2, atunci $S = S_1 + S_2$.
3. Se poate defini temperatura T a sistemului prin relaţia

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E}. \qquad [14.94]$$

Deşi ansamblul microcanonic are o importanţă fundamentală în descrierea proprietăţilor unui sistem închis, este dificil de folosit în practică şi din acest motiv vom considera alte două tipuri de ansambluri introduse de J.W.Gibbs, numite ansamblul canonic şi ansamblul macrocanonic.

Ansamblul canonic

În acest caz sistemul care ne interesează, $\mathcal{S}$, este în contact termic cu un sistem mult mai mare, numit rezervor de căldură, $\mathcal{R}$. Sistemul combinat, ($\mathcal{S}$+ $\mathcal{R}$), este închis, iar proprietăţile sale statistice sunt descrise de ansamblul microcanonic. Considerăm că $\mathcal{S}$ se compune dintr-un număr fix de particule $\mathcal{N}_{\mathcal{S}}$ într-un volum $\mathcal{V}_{\mathcal{S}}$(v.fig.14.2). Deoarece $\mathcal{R}$ şi $\mathcal{S}$ sunt în contact termic între ele se poate schimba energie, presupunem totuşi că interacţia este slabă, încât atât $\mathcal{R}$, cât şi $\mathcal{S}$ sunt considerate a se afla, la orice moment dat, în stări proprii de energie bine definite cu valorile $E_{\mathcal{R}}$ şi, respectiv $E_{\mathcal{S}}$. La echilibru, atât $\mathcal{R}$, cât şi $\mathcal{S}$ au o temperatură comună T. Conservarea energiei cere ca

$$E = E_{\mathscr{R}} + E_{\mathscr{S}} \qquad [14.95]$$

unde E este una dintre energiile proprii ale sistemului combinat. Deoarece sistemul combinat este deschis de un ansamblu microcanonic, E este limitat la intervalul îngust $E_0 \le E \le E_0 + \Delta$, unde $\Delta \gg E_0$. Problema de bază este de a determina probabilitatea ca la o temperatură dată T, sistemul $\mathscr{S}$ să se găsească într-o stare particulară, cu energia $E_{\mathscr{S}}$.

Fie $d\Gamma(E)$ numărul total de stări distincte ale sistemului combinat cu energiile în zona de la E la $E + dE$. Atunci, datorită postulatului probabilităţilor *a priori* egale, probabilitatea de a găsi sistemul combinat cu energia în acest domeniu este

$$dP = C\,d\Gamma(E) \qquad [14.96]$$

dacă $E_0 \le E \le E_0 + \Delta$ şi zero altminteri, unde C este o constantă. Dacă $d\Gamma_{\mathscr{S}}$ şi $d\Gamma_{\mathscr{R}}$ sunt numerele de stări ale sistemului $\mathscr{S}$ şi rezervorului $\mathscr{R}$ avem relaţia $d\Gamma = d\Gamma_{\mathscr{S}}\, d\Gamma_{\mathscr{R}}$ şi

$$dP = C\,d\Gamma_{\mathscr{S}}(E_{\mathscr{S}})\,d\Gamma_{\mathscr{R}}(E_{\mathscr{R}})\,\delta(E - E_{\mathscr{R}} - E_{\mathscr{S}}) \qquad [14.97]$$

unde funcţia delta exprimă condiţia de conservare a energiei [14.95]. Vrem acum să găsim probabilitatea dP_n ca sistemul combinat să fie într-o astfel de stare, încât sistemul ce ne interesează $\mathscr{S}$ să aibă o energie prescrisă $\mathscr{E}_{\mathscr{S}} = E_n$, indiferent de starea rezervorului.

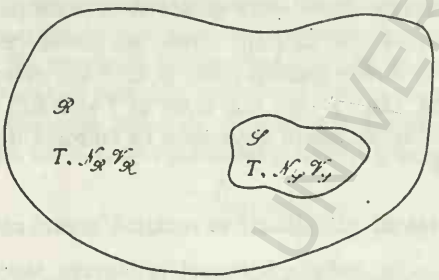


Fig.14.2 Ansamblul canonic: $\mathscr{S}$ este în contact termic cu rezervorul de energie $\mathscr{R}$. Între $\mathscr{S}$şi $\mathscr{R}$ se poate schimba energie, dar $\mathscr{N}_{\mathscr{S}}$ şi $\mathscr{V}_{\mathscr{S}}$ rămân constante.

Se poate face acest lucru integrând pe dP peste stările permise ale rezervorului

$$dP_n = C\,d\Gamma_{\mathscr{S}}(E_n)\int \delta(E - E_{\mathscr{R}} - E_n)\,d\Gamma_{\mathscr{R}}(E_{\mathscr{R}}) = \\ = C\,d\Gamma_{\mathscr{S}}(E_n)\Delta\Gamma_{\mathscr{R}}(E - E_n) \qquad [14.98]$$

unde $\Delta\Gamma_{\mathscr{R}}(E - E_n)$ este numărul total de stări ale rezervorului, conforme cu condiţia de conservare a energiei. Folosind [14.93], entropia rezervorului este

$$S_{\mathscr{R}} = k \log \Delta\Gamma_{\mathscr{R}} \qquad [14.99]$$

astfel încât

$$\Delta\Gamma_{\mathscr{R}} = \exp(S_{\mathscr{R}} / k). \qquad [14.100]$$

Deoarece sistemul $\mathscr{S}$ este mic în comparaţie cu sistemul total, $E_n \ll E$, şi

$$S_{\mathscr{R}}(E_{\mathscr{R}}) = S_{\mathscr{R}}(E - E_n) \cong \\ \cong S_{\mathscr{R}}(E) - \frac{\partial S_{\mathscr{R}}}{\partial E} E_n = S_{\mathscr{R}}(E) - E_n / T \qquad [14.101]$$

unde în ecuaţia din rândul al doilea s-a folosit [14.94].

Combinând [14.101] cu [14.100] şi cu [14.98], găsim că

$$dP_n = \mathscr{A} \exp(-E_n / kT)\, d\Gamma_{\mathscr{S}}(E_n) \qquad [14.102]$$

unde $\mathscr{A}$ este definit de

$$\mathscr{A} = C \exp(S_{\mathscr{R}}(E) / k). \qquad [14.103]$$

În conformitate cu [14.102], matricea de densitate a sistemului $\mathscr{S}$ în reprezentarea energiei, poate lua forma

$$\rho_{nm} = \mathscr{A} \exp(-E_n / kT)\, \delta_{nm} \qquad [14.104]$$

unde ρ_{nm} este probabilitatea de a-l găsi pe $\mathscr{S}$ în starea n cu energia E_n. Se poate determina constanta $\mathscr{A}$ din condiţia de normare $\mathrm{Tr}(\rho) = 1$. Definind $Q_{\mathscr{A}\mathscr{N}_{\mathscr{S}}}(T)$ prin

$$Q_{\mathscr{A}\mathscr{N}_{\mathscr{S}}}(T) = \mathscr{A}^{-1} \qquad [14.105]$$

şi luând urma în ambii membri ai expresiei [14.104] găsim

$$Q_{\mathscr{A}\mathscr{N}_{\mathscr{S}}}(T) = \sum_n \exp(-E_n / kT) = \mathrm{Tr}\left[\exp(-\beta H)\right]. \qquad [14.106]$$

unde

$$\beta = 1 / kT \qquad [14.107]$$

iar H este hamiltonianul sistemului ce ne interesează, $\mathscr{S}$. Mărimea $Q_{\mathscr{A}\mathscr{N}_{\mathscr{S}}}(T)$ este numită *funcţia de partiţie* *). Trebuie subliniat faptul că suma peste n este peste toate stările distincte şi nu numai peste valorile proprii ale energiei.

Din [14.104] şi [14.105] se poate obţine operatorul densităţii

$$\rho = \frac{1}{Q_{\mathscr{A}\mathscr{N}_{\mathscr{S}}}(T)} \exp(-\beta H) \qquad [14.108]$$

şi valoarea medie pe ansamblu a unei observabile A este (vezi [14.13])

$$\langle A \rangle = \mathrm{Tr}(\rho A) = \frac{1}{Q_{\mathscr{A}\mathscr{N}_{\mathscr{S}}}} \mathrm{Tr}\left[\exp(-\beta H) A\right] = \frac{\mathrm{Tr}\left[\exp(-\beta H) A\right]}{\mathrm{Tr}\left[\exp(-\beta H)\right]}. \qquad [14.109]$$

Valoarea medie $\overline{E}$ a energiei se obţine punând $A = H$. Folosind [14.106], aceasta poate fi exprimată în forma mai convenabilă

$$\overline{E} = \langle H \rangle = -\frac{1}{Q_{\mathscr{A}\mathscr{N}_{\mathscr{S}}}} \frac{\partial Q_{\mathscr{A}\mathscr{N}_{\mathscr{S}}}}{\partial \beta} = -\frac{\partial}{\partial \beta} (\ln Q_{\mathscr{A}\mathscr{N}_{\mathscr{S}}}). \qquad [14.110]$$

Ansamblul macrocanonic

Diferenţa dintre ansamblurile microcanonice şi canonice constă în aceea că energia sistemului este constantă în primul caz, în timp ce în cel de al doilea sunt permise

*) Se numeşte şi suma de stare (N.T.)

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

fluctuaţii ale energiei. În multe cazuri, este mai uşor să se obţină medii ale mărimilor fizice lăsând să fluctueze şi numărul de particule dintr-un sistem $\mathscr{S}$. Particulele pot să treacă de la $\mathscr{S}$ la rezervorul termic $\mathscr{R}$ şi invers, în aşa fel încât numărul total de particule $\mathscr{N}$ din sistemul combinat să fie constant (v.fig.14.3)

$$\mathscr{N} = \mathscr{N}_{\mathscr{R}} + \mathscr{N}_{\mathscr{S}}. \qquad [14.111]$$

Deoarece în cazul sistemelor mari, fluctuaţiile lui $\mathscr{N}_{\mathscr{S}}$ şi $\mathscr{E}_{\mathscr{S}}$ faţă de valorile lor medii sunt mici, rezultatele de interes fizic ce se obţin prin utilizarea ansamblelor microcanonice, canonice şi macrocanonice sunt identice. Tratarea ansamblului macrocanonic se poate face în mod similar cu cel canonic. Diferenţa apare în faptul că entropia rezervorului este acum o funcţie atât de $(E - E_{\mathscr{S}})$, cât şi de $(\mathscr{N} - \mathscr{N}_{\mathscr{S}})$, astfel încât [14.101] se înlocuieşte prin

$$S_{\mathscr{R}}(E - E_n, \mathscr{N} - \mathscr{N}_{\mathscr{S}}) \cong S_{\mathscr{R}}(E, \mathscr{N}) - \frac{\partial S_{\mathscr{R}}(E,\mathscr{N})}{\partial E} E_n(\mathscr{N}_{\mathscr{S}}) - \frac{\partial S_{\mathscr{R}}(E,\mathscr{N})}{\partial \mathscr{N}} \mathscr{N}_{\mathscr{S}} \qquad [14.112]$$

unde am scris valorile proprii ale energiei sistemului $\mathscr{S}$ ca $E_n(\mathscr{N}_{\mathscr{S}})$, pentru a evidenţia faptul că nivelele energetice depind de numărul de particule din sistem. Matricea de densitate este acum de forma

$$\rho_{nm} = B \exp\left(-\beta E_n(\mathscr{N}_{\mathscr{S}}) - \alpha \mathscr{N}_{\mathscr{S}}\right) \delta_{nm} \qquad [14.113]$$

unde B este o constantă, $\alpha = (\partial S_{\mathscr{R}} / \partial \mathscr{N}) / k$, iar β este definit prin [14.107].

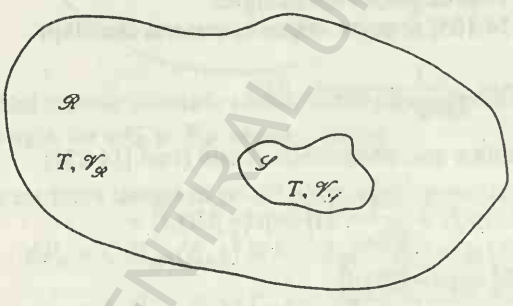


Fig.14.3 Ansamblul macrocanonic: $\mathscr{S}$ este în contact termic cu rezervorul de energie $\mathscr{R}$. Între $\mathscr{S}$ şi $\mathscr{R}$ poate exista schimb de energie şi numărul de particule fluctuează cu respectarea condiţiei $\mathscr{N}_{\mathscr{R}} + \mathscr{N}_{\mathscr{S}} = \mathscr{N} = a$ constant. $\mathscr{V}_{\mathscr{S}}$ este constant.

Dacă se introduce un operator $\nu_{\mathscr{S}}$ cu valorile proprii $N = 0,1,2,...$, ce reprezintă numărul de particule ale sistemului $\mathscr{S}$, operatorul densităţii se poate exprima ca

$$\rho = B \exp\left[-\beta H(\nu_{\mathscr{S}}) - \alpha \nu_{\mathscr{S}}\right]. \qquad [14.114]$$

Notând $Z(\alpha, T) = B^{-1}$, condiţia de normare $\mathrm{Tr}(\rho) = 1$ cere ca

$$\frac{1}{B} = Z(\alpha, T) = \mathrm{Tr}\left\{\exp\left[-\beta H(\nu_{\mathscr{S}}) - \alpha \nu_{\mathscr{S}}\right]\right\}. \qquad [14.115]$$

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Mărimea Z se numeşte *funcţia de partiţie macrocanonică*. Deoarece valorile proprii ale lui $\nu_{\mathscr{S}}$ sunt numere întregi (sau zero), ea se poate scrie astfel

$$Z(\alpha, T) = \sum_N \sum_n \exp\left[-\beta E_n(N) - \alpha N\right] =$$

$$= \sum_N \left\{ \sum_n \exp\left[-\beta E_n(N)\right] \right\} \left[\exp(-\alpha)\right]^N = \qquad [14.116]$$

$$= \sum_N Q_N(T)\, z^N$$

unde $z = \exp(-\alpha)$ se numeşte *fugacitate*, iar $Q_N(T)$ este funcţia de partiţie a unui sistem de N particule.

14.5. APLICAŢII LA SISTEMELE UNIPARTICULĂ

Conceptul ansamblului canonic cere ca acea combinaţie dintre sistemul $\mathscr{S}$ şi rezervorul $\mathscr{R}$ să aibă un număr mare de stări şi să formeze un ansamblu microcanonic, supus condiţiei ca energia totală să se afle într-o bandă îngustă, bine determinată. Sistemul $\mathscr{S}$ poate fi un sistem macroscopic sau poate fi compus dintr-o singură particulă, cu condiţia ca interacţia dintre particulă şi vecinii ei să fie slabe. Vom descrie două exemple din cel de al doilea caz: o particulă cu spin 1/2 într-un câmp magnetic constant şi o particulă într-o cutie.

Particula cu spin 1/2 într-un câmp magnetic

Să considerăm o particulă de spin 1/2, cu un moment magnetic $\mathscr{M} = -g\mu_B \mathbf{S}/\hbar$, sub acţiunea unui câmp magnetic constant de mărime $\mathscr{B}$ într-o direcţie paralelă cu axa z. Hamiltonianul H este [v.[12.31]),

$$H = g\mu_B \mathscr{B} \sigma_z / 2. \qquad [14.117]$$

Folosind ansamblul canonic, matricea densităţii ρ, dată de [14.108] este

$$\rho = \frac{\exp(-\beta H)}{\mathrm{Tr}\left[\exp(-\beta H)\right]} \qquad [14.118a]$$

şi folosind forma explicită [6.243] a lui σ_z,

$$\rho = \frac{1}{\exp(-\beta g\mu_B \mathscr{B}/2) + \exp(\beta g\mu_B \mathscr{B}/2)} \begin{pmatrix} \exp(-\beta g\mu_B \mathscr{B}/2) & 0 \\ 0 & \exp(\beta g\mu_B \mathscr{B}/2) \end{pmatrix} \qquad [14.118b]$$

unde, ca de obicei, $\beta = 1/kT$.

Acum putem calcula valoarea medie a componentei z a spinului $S_z = \hbar\sigma_z/2$, la temperatura T. Ea este

$$\langle S_z \rangle = \frac{\hbar}{2} \mathrm{Tr}(\rho\sigma_z) = \frac{\hbar}{2} \frac{\exp(-\beta g\mu_B \mathscr{B}/2) - \exp(\beta g\mu_B \mathscr{B}/2)}{\exp(-\beta g\mu_B \mathscr{B}/2) + \exp(\beta g\mu_B \mathscr{B}/2)} = \qquad [14.119]$$

$$= -\frac{\hbar}{2} \tanh(\beta g\mu_B \mathscr{B}/2).$$

Valoarea medie a componentei z a momentului magnetic este $\langle \mathscr{M}_z \rangle = -(g\mu_B/\hbar)\langle S_z \rangle$. Pentru un sistem de N particule pe unitatea de volum, momentul magnetic

BCU ACADEMIA CENTRALĂ UNIVERSITY LIBRARY

total mediu în direcţia z şi la temperatura T este dat de $N\langle \mathcal{M}_z \rangle = -(g\mu_B/\hbar)N\langle S_z \rangle$ şi folosind $\langle S_z \rangle$, dat de relaţia [14.119], regăsim expresia [12.112], aşa cum trebuia.

Energia medie a unei particule într-o cutie

Ca un alt exemplu, referindu-ne tot la ansamblul canonic, să calculăm energia medie a unei particule fără spin, de masă μ, aflată la temperatura T într-o cutie cubică de latură L. Valorile proprii ale energiei sistemului s-au obţinut deja în Cap.7. Acolo s-a găsit că (v. [7.30] şi [7.31])

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{\pi}{L}\right)^2 n^2, \qquad n^2 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 \qquad [14.120]$$

unde fiecare stare distinctă este specificată prin trei numere întregi pozitive n_x, n_y, n_z. Funcţia de partiţie Q a sistemului este dată de

$$Q = \mathrm{Tr}\left[\exp(-\beta H)\right] = \sum_{n_x,n_y,n_z} \exp(-\beta E_n) \qquad [14.121]$$

unde fiecare sumă este peste toţi întregii pozitivi. Dacă această cutie este foarte mare, nivelele sunt foarte apropiate, iar Q se poate exprima sub forma unei integrale

$$Q = \int_0^\infty dn_x \int_0^\infty dn_y \int_0^\infty \exp\left\{-a(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)\right\} dn_z \qquad [14.122]$$

unde

$$a = \frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{\pi}{L}\right)^2 \beta. \qquad [14.123]$$

Folosind rezultatul

$$\int_0^\infty \exp(-ax^2)\,dx = \frac{1}{2}\left(\frac{\pi}{a}\right)^{1/2} \qquad [14.124]$$

găsim că

$$Q = L^3\left(\frac{\mu}{2\pi\hbar^2\beta}\right)^{3/2} \qquad [14.125]$$

Atunci, folosind relaţia [14.110], energia medie este

$$\overline{E} = \langle H \rangle = -\frac{\partial}{\partial\beta}(\ln Q) = \frac{3}{2\beta} = \frac{3}{2}kT \qquad [14.126]$$

în deplin acord cu principiul clasic al echipartiţiei energiei. De remarcat faptul că dacă cutia ar fi mică, suma din [14.121] nu ar mai putea fi înlocuită prin integrala [14.122], iar rezultatele clasice şi cuantice ar fi diferite.

14.6. SISTEME DE PARTICULE CE NU INTERACŢIONEAZĂ

Vom discuta acum proprietăţile sistemelor cu un număr mare de obiecte echivalente, care au aceleaşi nivele energetice şi nu interacţionează între ele. Se pot formula trei cazuri. În primul caz, numit şi sistemul Maxwell-Boltzmann (MB), obiectele sunt discernabile; de exemplu, fiecare ar putea fi un oscilator deosebit de altul prin poziţia sa. Celelalte două cazuri sunt acelea în care particulele sunt identice şi indiscernabile, pentru care funcţia de undă totală a sistemului trebuie să fie simetrică sau antisimetrică la permutarea oricărei perechi de particule. După cum s-a prezentat în Cap.10, primul caz se

BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITY LIBRARY

aplică particulelor cu spin 0 sau cu spin întreg, numite bozoni, în timp ce ultimul se aplică particulelor cu spin semiîntreg, numite fermioni. Se zice că bozonii ascultă de statistica Bose-Einstein, iar fermionii de statistica Fermi-Dirac.

Dacă E_j (j = 1,2,3,...) reprezintă nivelele energetice ale uneia dintre particule (sau obiecte), energia totală E a sistemului se poate scrie [1]

$$E = \sum_j n_j E_j \qquad [14.127]$$

unde suma se face peste toate valorile proprii ale unei singure particule şi n_j este numărul particulelor cu energia E_j. Numărul total de particule din sistem este

$$N = \sum_j n_j . \qquad [14.128]$$

Într-un sistem Maxwell-Boltzmann sau Bose-Einstein, orice număr de particule poate fi pe orice nivel, încât n_j poate fi sau zero sau orice întreg pozitiv, cu condiţia ca relaţia [14.127] să fie satisfăcută. Pe de altă parte, în sistemele Fermi-Dirac, principiul Pauli nu permite ca mai mult de o singură particulă să se găsească pe aceeaşi stare uniparticulă. În acest caz n_j poate lua doar valorile 1 sau 0. Calculând funcţia de partiţie cu [14.106] sau valorile medii cu [14.109], ne reamintim că sumele nu se fac peste valorile energiei ci peste fiecare stare distinctă a sistemului. Din acest motiv trebuie să calculăm numărul de stări ale sistemului, g_E, distincte ce corespund fiecărui nivel al sistemului cu energia totală E.

În cazul unui sistem Maxwell-Boltzmann, funcţia de undă totală este pur şi simplu produsul a N funcţii de undă uniparticulă:

$$\Psi = \phi_{E_j}(1)\phi_{E_k}(2)\ldots\phi_{E_l}(N) . \qquad [14.129]$$

Dacă toate energiile E_j, E_k, ..., E_l, sunt diferite, fiecare permutare a particulelor rezultă într-o funcţie de undă diferită, astfel, fiecare nivel energetic al sistemului total este degenerat de ordinul $N!$. Totuşi, dacă n_j particule cu $n_j > 1$ au aceeaşi energie, interschimbările acestor particule nu modifică funcţia de undă. Astfel, numărul de stări distincte ce corespund unei valori date a energiei totale E a sistemului este, în acest caz,

$$g_E = g_E^{\mathrm{MB}} = \frac{N!}{\prod_j (n_j!)} . \qquad [14.130]$$

Există doar câte o singură funcţie de undă simetrică sau antisimetrică ce se pot construi din N funcţii de undă uniparticulă, încât atât în cazul Bose-Einstein cât şi în cazul Fermi-Dirac nivelul energetic E al sistemului este nedegenerat. Pentru a exprima acest lucru vom pune

$$g_E = g_E^{\mathrm{BE}} = 1 \qquad (\text{orice } n_j) \qquad [14.131]$$

în cazul Bose-Einstein şi

$$g_E = g_E^{\mathrm{FD}} = \begin{cases} 1 & (n_j = 0 \text{ sau } n_j = 1) \\ 0 & (\text{celelalte cazuri}) \end{cases} \qquad [14.131]$$

în cazul Fermi-Dirac.

Acum, cu [14.106], se poate calcula, în fiecare caz, funcţia de partiţie

[1] Pentru simplificarea relaţiei vom nota de acum încolo energia $E_{\mathscr{S}}$ şi numărul de particule $N_{\mathscr{S}}$ ale sistemului prin E, respectiv N.

$$Q_N(T) = \sum_{(n_j)} g_E \exp\left[-\beta \sum_j n_j E_j\right], \qquad \beta = 1/kT \qquad [14.133]$$

unde $\sum_{(n_j)}$ reprezintă suma peste fiecare set posibil de numere n_j compatibil cu [14.128].

Valoarea medie $\langle E \rangle$ a energiei sistemului se poate calcula dacă se specifică valoarea medie $\langle n_j \rangle$ a fiecărui număr de ocupare n_j, deoarece

$$\langle E \rangle = \sum_i E_i \langle n_i \rangle \qquad [14.134]$$

Folosind ansamblul canonic şi [14.109], [14.133], mediile $\langle n_i \rangle$ sunt

$$\langle n_i \rangle = \frac{1}{Q_N(T)} \sum_{(n_j)} g_E \exp\left[-\beta \sum_j n_j E_j\right] n_i \qquad [14.135]$$

încât

$$\langle n_i \rangle = -\frac{\partial \log Q_N(T)}{\partial(\beta E_i)}. \qquad [14.136]$$

Valoarea medie $\langle n_i \rangle$ se poate calcula uşor în cazul Maxwell-Boltzmann, deoarece luând în [14.133] valoarea lui g_E dată de [14.130], se vede că $Q_N(T)$ se poate scrie sub forma

$$Q_N(T) = \left[\sum_j \exp(-\beta E_j)\right]^N \qquad [14.137]$$

iar folosind [14.136], găsim

$$\langle n_i \rangle = N\left[\sum_j \exp(-\beta E_j)\right]^{-1} \exp(-\beta E_i) \qquad [14.138]$$

Acest rezultat se poate scrie sub forma

$$\langle n_i \rangle = \exp\left[-(\beta E_i + \alpha)\right] \qquad [14.139]$$

unde α este o constantă dependentă de temperatură, definită prin

$$\alpha = \ln\left[\sum_j \exp(-\beta E_j) / N\right]. \qquad [14.140]$$

Suma din [14.133] este însă dificil de evaluat atunci când g_E sunt date de expresiile [14.131] sau [14.132], şi din acest motiv este mai bine să folosim ansamblul macrocanonic pentru a putea obţine pe $\langle n_i \rangle$ în cazul sistemelor Bose-Einstein sau Fermi-Dirac. Valoarea medie a unui operator A se obţine iarăşi din [14.13], unde ρ este exprimat prin [14.114]. Deoarece folosim ca bază funcţiile proprii simultane pentru H şi N, avem

$$\langle n_i \rangle = Z^{-1} \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \cdots g_E \exp\left\{-\beta \sum_j \left[n_j E_j(N)\right] - \alpha \sum_j n_j\right\} n_i \qquad [14.141]$$

unde

$$Z = \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \cdots g_E \exp\left\{-\beta \sum_j \left[n_j E_j(N)\right] - \alpha \sum_j n_j\right\}. \qquad [14.142]$$

BCU ASE CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

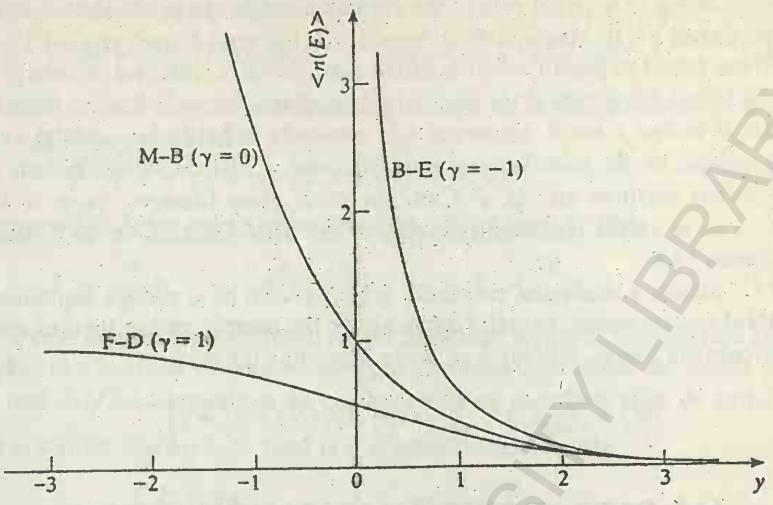


Fig.14.4 Numărul mediu de ocupare a stărilor $\langle n(E)\rangle$ într-un gaz ideal, reprezentat grafic în funcţie de $y = \beta E + \alpha$, în statisticile Bose-Einstein ($\gamma = -1$), Maxwell-Boltzmann ($\gamma = 0$) şi Fermi-Dirac ($\gamma = 1$).

Vedem că funcţia de partiţie macrocanonică Z se poate exprima sub forma

$$Z = \sum_{n_1=0}^{\infty}\sum_{n_2=0}^{\infty}\cdots g_E \prod_j \exp\left\{-n_j\left[\beta E_j(N) + \alpha\right]\right\}, \qquad [14.143]$$

un rezultat ce se mai poate scrie şi sub forma

$$Z = \prod_j \sum_{n_j=0}^{\infty} g_E \exp\left\{-n_j\left[\beta E_j(N) + \alpha\right]\right\}. \qquad [14.144]$$

În cazul sistemelor Bose-Einstein, cu $g_E = 1$,

$$Z^{\mathrm{BE}} = \prod_j \left[1 - \exp\left\{-\beta E_j(N) - \alpha\right\}\right]^{-1}. \qquad [14.145]$$

În cazul sistemelor Fermi-Dirac, cu g_E dat de [14.132], astfel încât suma după n_j este restrânsă numai la valorile 0 şi 1, găsim că

$$Z^{\mathrm{FD}} = \prod_j \left[1 + \exp\left\{-\beta E_j(N) - \alpha\right\}\right]. \qquad [14.146]$$

În ambele cazuri, avem

$$\langle n_i\rangle = -\frac{\partial \log Z}{\partial\left[\beta E_i(N)\right]} = \frac{1}{\exp\left[\beta E_i(N) + \alpha\right] + \gamma} \qquad [14.147]$$

unde $\gamma = -1$ pentru sistemul Bose-Einstein şi $+1$ pentru sistemul Fermi-Dirac. Comparând acest rezultat cu [14.139], vedem că dacă punem $\gamma = 0$ pentru sistemele Maxwell-Boltzmann, expresia [14.147] se poate folosi [14.147] pentru a-l exprima pe $\langle n_i\rangle$ în fiecare din cele trei cazuri. Funcţia $\langle n(E)\rangle = [\exp(\beta E + \alpha) + \gamma]^{-1}$, unde E variază continuu, este cunoscută sub numele de *funcţie de distribuţie*.

BUCHAREST CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În fig.14.4 $\langle n(E)\rangle$ este reprezentată în funcţie de parametrul $z = \beta E + \alpha$ pentru cele trei cazuri $\gamma = 0$ (Maxwell-Boltzmann), $\gamma = 1$ (Fermi-Dirac) şi $\gamma = 1$ (Bose-Einstein). Remarcăm faptul că pentru valori pozitive mari ale lui y, cele trei distribuţii se confundă. În cazul Fermi-Dirac $\langle n(E)\rangle$ nu poate depăşi unitatea întrucât fiecare număr de ocupare, n_i, poate fi numai 1 sau 0. Deoarece atât numerele individuale n_i, cât şi valoarea medie $\langle n(E)\rangle$ trebuie să fie pozitive sau zero, în cazul statisticii Bose-Einstein sunt permise numai valori pozitive ale lui y. Cum, în cazul Bose-Einstein, la $y \to 0$ corespunde $\langle n(E)\rangle \to \infty$, se obţine fenomenul de condensare Bose-Einstein, ce va fi discutat mai jos, în secţiunea 14.8.

Pentru a determina constanta α este nevoie de o cerinţă suplimentară. Deşi în ansamblul macrocanonic numărul particulelor fluctuează, putem preciza numărul mediu de particule din sistem, $\langle N\rangle$, iar α se poate determina din relaţia

$$\langle N\rangle = \sum_j \langle n_j\rangle = \sum_j \left\{\exp\left[\beta E_j(N) + \alpha\right] + \gamma\right\}^{-1}. \qquad [14.148]$$

14.7. GAZUL DE FOTONI ŞI LEGEA LUI PLANCK

Ca o aplicare a teoriei dezvoltate în ultimul paragraf, vom obţine legea lui Planck a radiaţiei corpului negru. Radiaţia electromagnetică în echilibru termic, într-o incintă de volum V se poate considera a fi constituită dintr-un gaz de fotoni, fiecare foton fiind un bozon de masă zero cu două stări de polarizare. Forma incintei este irelevantă, cu condiţia de a fi mare, şi va fi luată ca un cub cu volumul $V = L^3$.

Deoarece fotonii sunt absorbiţi sau emişi în interacţie cu pereţii incintei, legea de conservare a particulelor exprimată prin [14.111] nu se poate aplica, iar entropia rezervorului de energie, exprimată prin [14.112], este independentă de N, numărul fotonilor din sistem. Ca urmare, constanta α din [14.113] trebuie considerată zero. Numărul mediu de fotoni pe fiecare nivel de energie la temperatura T este, din [14.147] cu $\gamma = -1$.

$$\langle n_i\rangle = \left[\exp(\beta E_i) - 1\right]^{-1}, \qquad \beta = 1/kT. \qquad [14.149]$$

Dacă volumul V este mare, nivelele energetice sunt foarte apropiate şi E_i se poate considera o variabilă continuă. Numărul de fotoni $n(E, T)\,dE$ în intervalul de la E la $E + dE$ la temperatura T se obţine din [14.149]

$$n(E,T)\,dE = D(E)\left[\exp(\beta E_i) - 1\right]^{-1} dE \qquad [14.150]$$

unde $D(E)$ este numărul stărilor fotonice pe unitatea de interval energetic. Energia E, numărul de undă k, frecvenţa ν şi lungimea de undă λ a unui foton sunt legate prin

$$E = \hbar ck = 2\pi\hbar\nu = 2\pi\hbar c/\lambda. \qquad [14.151]$$

Folosind relaţia dintre E şi λ, numărul de stări fotonice $G(\lambda)$ din intervalul $(\lambda, \lambda + d\lambda)$ se poate exprima prin

$$G(\lambda) = D(E)\left|dE/d\lambda\right|. \qquad [14.152]$$

Din [14.150] rezultă că numărul de fotoni cu lungimea de undă între λ şi $\lambda + d\lambda$ la temperatura T este

$$\mathcal{N}(\lambda,T)\,d\lambda = G(\lambda)\left[\exp(\beta 2\pi\hbar c/\lambda) - 1\right]^{-1} d\lambda \qquad [14.153]$$

iar densitatea de energie din intervalul $d\lambda$ este

$$\rho(\lambda, T)\,d\lambda = E\mathcal{N}(\lambda, T)\,d\lambda / V = 2\pi\hbar c\mathcal{N}(\lambda, T)\,d\lambda / (\lambda V). \qquad [14.154]$$

Pentru a găsi $E(D)$, şi deci $G(\lambda)$, observăm că funcţia de undă a fiecărui foton este o undă plană care se poate scrie astfel

$$\psi(x, y, z) = \exp(ik_x x + ik_y y + ik_z z). \qquad [14.155]$$

Dacă impunem condiţii de periodicitate pe frontieră, atunci (vezi [7.19])

$$k_x = \frac{2\pi}{L} n_x, \qquad k_y = \frac{2\pi}{L} n_y, \qquad k_z = \frac{2\pi}{L} n_z \qquad [14.156]$$

unde n_x, n_y, n_z sunt numere întregi (pozitive sau negative) ori zero. Numărul de stări de unde plane, până la o anumită valoare k, este egal cu numărul de celule de volum unitate din sfera de rază $k(L/2\pi)$. Amintindu-ne că fiecare foton are două stări de polarizare, numărul total al stărilor fononice, $\mathcal{n}$, până la o anumită valoare k, este

$$\mathcal{n} = 2\left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \frac{4\pi}{3} k^3 = 2\left(\frac{1}{2\pi}\right)^3 \frac{4\pi V}{3}\left(\frac{E}{\hbar c}\right)^3 \qquad [14.157]$$

de unde

$$D(E) = \frac{d\mathcal{n}}{dE} = 2\left(\frac{1}{2\pi^2}\right)\frac{VE^2}{(\hbar c)^3} \qquad [14.158]$$

şi

$$G(\lambda) = D(E)\left|dE/d\lambda\right| = 8\pi V / \lambda^4. \qquad [14.159]$$

Folosind [14.153], atunci avem

$$\mathcal{N}(\lambda, T) = \frac{8\pi V}{\lambda^4} \frac{1}{\exp(hc/\lambda kT) - 1} \qquad [14.160]$$

iar din [14.154] funcţia de distribuţie spectrală $\rho(\lambda, T)$ este dată de

$$\rho(\lambda, T) = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{1}{\exp(hc/\lambda kT) - 1} \qquad [14.161]$$

în concordanţă cu legea lui Planck [1.13].

14.8. GAZUL IDEAL

Am discutat în paragraful 10.3 starea fundamentală a unui sistem de particule identice de spin 1/2 care nu interacţionează şi este închis în interiorul unei cutii de volum V. În limbajul statistic al prezentului capitol, un asemenea sistem formează un gaz ideal de fermioni la temperatura zero, $T = 0$. Vom folosi acum metodele statistice pentru a descrie un sistem de particule independente închise într-un cub cu laturile de lungime L şi pereţi impenetrabili la temperatură finită, tratând cazurile Maxwell-Boltzmann, al bozonilor şi cel al fermionilor.

Se vede din [14.147] că numărul de particule $n(E)\,dE$ din intervalul energetic de la E la $E + dE$ este

$$n(E)\,dE = D(E)[\exp(\beta E + \alpha) + \gamma]^{-1}\,dE \qquad \beta = 1/kT \qquad [14.162]$$

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

unde $D(E)$ este numărul de stări uniparticulă pe unitatea de interval energetic, iar $\gamma = 0$ pentru statistica Maxwell-Boltzmann, -1 pentru Bose-Einstein şi $+1$ pentru Fermi-Dirac. Constanta α depinde de numărul total de particule şi de temperatură.

Pentru particule cu spin 1/2, densitatea de stări $D(E)$ a fost obţinută în [10.36]. În cazul unei particule de spin s sunt $(2s+1)$ stări de spin asociate cu fiecare stare de undă plană, încât, în general

$$D(E) = (2s+1)\frac{1}{4\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} VE^{1/2}. \qquad [14.163]$$

Numărul de particule pe unitatea de volum în intervalul energetic $(E, E + \mathrm{d}E)$ este

$$n(E)\frac{\mathrm{d}E}{V} = \frac{2s+1}{4\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \frac{E^{1/2}}{\exp(\beta E + \alpha) + \gamma}\mathrm{d}E. \qquad [14.164]$$

Integrând această expresie în raport cu E, se poate determina constanta α în termenii densităţii numărului de particule ρ, deoarece

$$\rho = \frac{1}{V}\int_0^\infty n(E)\,\mathrm{d}E = \frac{2s+1}{4\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2}\int_0^\infty \frac{E^{1/2}\,\mathrm{d}E}{\exp(\beta E + \alpha) + \gamma}. \qquad [14.165]$$

În cazul unui gaz de bozoni, acest calcul cere competenţă, după cum se va vedea îndată. Energia internă totală pe unitatea de volum, U, a gazului se poate calcula în funcţie de α şi de β, folosind expresia

$$U = \frac{1}{V}\int_0^\infty E\,n(E)\,\mathrm{d}E = \frac{2s+1}{4\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2}\int_0^\infty \frac{E^{3/2}\,\mathrm{d}E}{\exp(\beta E + \alpha) + \gamma}. \qquad [14.166]$$

Limita densităţilor mici şi a temperaturilor înalte

Din [14.165] se vede că dacă $\alpha \gg 1$, atunci densitatea ρ este mică. În aceste circumstanţe $\exp(\beta E + \alpha) \gg \gamma$, încât cele două legi de distribuţie, pentru bozoni şi pentru fermioni, devin egale cu aceea din cazul Maxwell-Boltzmann. Putem trage concluzia că efectele cuantice datorite identităţii particulelor nu sunt importante pentru sistemele cu densităţi mici de particule. Când γ se poate neglija în comparaţie cu $\exp(\beta E + \alpha)$, integrala din [14.165] poate fi evaluată şi se găseşte

$$\rho = \frac{2s+1}{4\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2}\exp(-\alpha)\frac{\Gamma(3/2)}{\beta^{3/2}} = \qquad [14.167]$$

$$= (2s+1)\left(\frac{2m}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}(kT)^{3/2}\exp(-\alpha)$$

unde $\Gamma(3/2) = (1/2)\Gamma(1/2) = (1/2)\sqrt{\pi}$. Acest fapt permite determinarea mărimii α în funcţie de densitatea ρ şi temperatura T. Adică

$$\exp(\alpha) = z^{-1} = \frac{2s+1}{\rho}\left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}(kT)^{3/2} \qquad [14.168]$$

unde z este fugacitatea.

Se poate verifica (v. problema 14.3) că în cazul tuturor gazelor la temperatura şi presiunea camerei, z^{-1} este într-adevăr foarte mare în raport cu unitatea, astfel încât statistica Maxwell-Boltzmann este întotdeauna bine verificată şi acest fapt explică succesul teoriei cinetice clasice a gazelor la temperatura şi presiunea camerei.

Gazele Bose-Einstein

Din [14.147] sau [14.162] vedem mai întâi că în cazul bozonilor cu $\gamma = -1$, constanta α trebuie să fie pozitivă sau zero, pentru că altminteri numerele de ocupare n_j ar putea deveni negative. Limita densităţilor mari corespunde valorilor mici ale lui α, iar limita densităţilor joase corespunde valorilor mari ale lui α. Vedem din [14.147] sau [14.162] că la temperaturi scăzute şi densităţi mari, aproape toate particulele vor fi în starea de energie cea mai joasă. Acest fenomen se numeşte *condensare bozonică*.

În limita temperaturilor joase şi a densităţilor înalte, expresii ca [14.165] şi [14.166], unde E este tratată ca o variabilă continuă, trebuie să fie modificate pentru că $D(0) = 0$ (vezi [14.163]), dar de fapt există o stare la $E = 0$ [2]. Pentru a permite acest lucru, este suficient să-l înlocuim pe $D(E)$ prin

$$\overline{D}(E) = D(E) + \delta(E) \qquad [14.169]$$

unde δ este funcţia delta a lui Dirac. Atunci [14.165] se înlocuieşte prin

$$\rho = \rho_0 + \frac{2s+1}{4\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2}\int_0^\infty \frac{E^{1/2}\,dE}{\exp(\beta E + \alpha) - 1}. \qquad [14.170]$$

unde ρ_0 este densitatea particulelor în starea fundamentală cu $E = 0$.

Pe măsură ce $T \to 0$, termenul cu integrala tinde tot către zero, încât la $T = 0$, $\rho = \rho_0$. Deoarece pentru bozoni orice număr de particule poate ocupa nivelul uniparticulă cu energia cea mai joasă, nu există nici o limitare a mărimii densităţilor de particule ρ_0 sau ρ. Temperatura T_0 sub care particulele sunt forţate să se condenseze în starea fundamentală se poate găsi din [14.169]. Punând $x = \beta E = E / kT$, obţinem

$$\rho - \rho_0 = \frac{2s+1}{4\pi^2}\left(\frac{2mkT}{\hbar^2}\right)^{3/2}\int_0^\infty \frac{x^{1/2}\,dx}{\exp(x+\alpha)-1} = \frac{2s+1}{4\pi^2}\left(\frac{2mkT}{\hbar^2}\right)^{3/2} f_{1/2}(\alpha) \qquad [14.171]$$

unde

$$f_n(\alpha) = \int_0^\infty \frac{x^n\,dx}{\exp(x+\alpha)-1}. \qquad [14.172]$$

Fracţiunea particulelor în alte stări decât cea fundamentală, $(\rho - \rho_0)/\rho$, este

$$\frac{\rho - \rho_0}{\rho} = \frac{2s+1}{4\pi^2\rho}\left(\frac{2mkT}{\hbar^2}\right)^{3/2} f_{1/2}(\alpha) \qquad [14.173]$$

[2] Există convenţia de normare a energiei, astfel încât $E = 0$ reprezintă starea fundamentală uniparticulă.

Deoarece $\alpha \geq 0$, cea mai mare valoare posibilă a lui $f_{1/2}(\alpha)$ apare pentru $\alpha = 0$ şi valoarea numerică este $f_{1/2}(0) = 2{,}612$. Urmează că la temperaturi $T < T_0$ unde

$$T_0 = \frac{\hbar^2}{2mk}\left(\frac{4\pi^2\rho}{2{,}612(2s+1)}\right)^{2/3} \qquad [14.174]$$

funcţia $(\rho - \rho_0)/\rho$ devine subunitară, iar sistemul se condensează progresiv către starea fundamentală. Deoarece starea fundamentală este de energie zero în starea condensată, ea nu exercită presiune şi se numeşte "degenerată".

Gazele Fermi-Dirac

Pentru un gaz de fermioni, constanta α sau fugacitatea $z = \exp(-\alpha)$ se determină prin specificarea densităţii ρ şi rezolvarea ecuaţiei implicite [14.165] cu $\gamma = 1$,

$$\rho = \frac{2s+1}{4\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2}\int_0^\infty \frac{E^{1/2}\,dE}{\exp(\beta E + \alpha) + 1}. \qquad [14.175]$$

Deoarece starea cea mai joasă cu $E = 0$ poate fi ocupată numai de un fermion (pentru fiecare stare de spin), în cazul unui sistem ce conţine un număr mare de particule, această stare nu este importantă şi, în contrast cu cazul bozonilor, nu este necesară o corecţie a relaţiei [14.175]. Introducând variabila $x = \beta E = E / kT$, densitatea numărului de particule se poate scrie ca

$$\rho = \frac{2s+1}{4\pi^2}\left(\frac{2mkT}{\hbar^2}\right)^{3/2} g_{1/2}(\alpha) \qquad [14.176]$$

unde

$$g_n(\alpha) = \int_0^\infty \frac{x^n\,dx}{\exp(x+\alpha)+1}. \qquad [14.177]$$

Inspectând relaţia [14.176], vedem că dacă $\rho / T^{3/2}$ este mic α trebuie să fie pozitiv şi mare, în care caz

$$g_{1/2}(\alpha) \cong \exp(-\alpha)\int_0^\infty x^{1/2}\exp(-x)\,dx = \Gamma\left(\frac{3}{2}\right)\exp(-\alpha) = \qquad [14.178]$$

$$= \frac{\sqrt{\pi}}{2}\exp(-\alpha).$$

În această limită regăsim rezultatul [14.167] iar gazul Fermi se comportă ca un sistem clasic Maxwell-Boltzmann. Pe de altă parte, dacă $\rho / T^{3/2}$ este mare, α trebuie să fie negativ şi cu valoare absolută mare. În această limită, a temperaturilor joase şi densităţilor mari, se poate arăta [3] că

$$g_{1/2}(\alpha) \cong \frac{2}{3}|\alpha|^{3/2} \qquad [14.179]$$

şi din [14.179]

$$\alpha \cong -E_F / kT = -\beta E_F \qquad [14.180]$$

unde

[3] Vezi, de exemplu, Feynman (1972) pp. 36-7.

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{2}{2s+1}\right)^{2/3}(3\pi^2\rho)^{2/3}. \qquad [14.181]$$

Constanta E_F este cunoscută drept energia Fermi, iar în cazul particulelor cu spin 1/2, este aceeaşi cu constanta definită în [10.39]. Pentru a examina semnificaţia lui E_F revenim la [14.147] care ne dă numărul mediu de particule ce ocupă fiecare nivel uniparticulă. La temperaturi joase, în cazul fermionilor şi folosind [14.180] pentru α, avem

$$\langle n_i \rangle = [\exp\beta(E_i - E_F) + 1]^{-1}. \qquad [14.182]$$

La $T = 0$, $(\beta \to \infty)$, $\langle n_i \rangle = 1$ pentru toate $E_i \le E_F$ în timp ce $\langle n_i \rangle = 0$ pentru toate $E_i > E_F$. Acest fapt este o consecinţă a principiului de excluziune al lui Pauli. Deoarece doar câte o particulă poate ocupa fiecare stare, în starea fundamentală toate stările de energie mai joasă sunt ocupate până la nivelul cu $E = E_F$. La temperaturi joase, cu $T < T_F$, unde $T_F = E_F / k$ se numeşte *temperatura Fermi*, cele mai multe dintre nivelele de energie joasă rămân ocupate. Funcţia de distribuţie corespunzătoare, tratând pe E_i ca pe o variabilă continuă, a fost ilustrată în fig.10.4. În intervalul de temperatură $0 \le T \le T_F$ gazul Fermi se numeşte *degenerat*.

Chiar şi la $T = 0$, gazul Fermi exercită o presiune deoarece, cu excepţia celor $(2s + 1)$ particule de pe nivelul energetic cel mai de jos cu $E = 0$, toate particulele sunt în mişcare, în contrast total cu gazul bozonic care nu exercită nici o presiune la temperatura de zero absolut.

PROBLEME

14.1 Fie două fascicule de electroni de aceeaşi intensitate, primul fiind total polarizat pe direcţia z, iar cel de al doilea total polarizat pe direcţia x.

(*a*) Arătaţi că matricea densităţii este dată de

$$\rho = \begin{pmatrix} 3/4 & 1/4 \\ 1/4 & 1/4 \end{pmatrix}.$$

(*Indicaţie*: Utilizaţi rezultatul [6.252] pentru a obţine funcţiile proprii normate ale lui S_x ce corespund valorii proprii $\hbar/2$.)

(*b*) Arătaţi că gradul de polarizare al sistemului este $|P| = 2^{-1/2}$.

14.2 Să considerăm împrăştierea elastică a particulei de spin 1/2 pe o ţintă de spin 0. Alegând axa z de cuantificare a spinului de-a lungul direcţiei incidente k:

(*a*) Arătaţi că pentru particulele incidente de spin 1/2 polarizate paralel cu k (polarizare longitudinală) secţiunea eficace diferenţială pentru împrăştierea fără răsturnarea spinului este

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\uparrow \to \uparrow) = \frac{d\sigma}{d\Omega}(\downarrow \to \downarrow) = |f(\theta)|^2$$

iar pentru împrăştierea cu răsturnare este

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\uparrow \to \downarrow) = \frac{d\sigma}{d\Omega}(\downarrow \to \uparrow) = |g(\theta)|^2$$

(*b*) Plecând de la expresia [14.73] pentru împrăştierea către orice stare finală de spin, şi notând componentele carteziene ale vectorului unitar $\hat{\mathbf{n}}$ (date de

[14.60]) prin (-sin ϕ, cos ϕ, 0) arătaţi că fasciculul incident de particule cu spin 1/2 este complet polarizat în direcţia x (polarizare transversală cu $\mathbf{P} = \hat{\mathbf{x}}$), atunci secţiunea eficace diferenţială [14.73] se reduce la

$$\frac{d\bar{\sigma}}{d\Omega} = (|f(\theta)|^2 + |g(\theta)|^2)[1 - S(\theta)\sin\phi].$$

Comparaţi acest rezultat cu acela corespunzător unui fascicul incident de particule cu spinul 1/2 polarizat de-a lungul lui $\hat{\mathbf{k}}$ (polarizare longitudinală).

14.3 Verificaţi că fugacitatea z la temperatura şi presiunea camerei satisface condiţia $z \ll 1$.

14.4 Scrieţi explicit funcţia de partiţie Q_N dată de [14.133] pentru cazul unui sistem de două particule cu trei nivele energetice E_1, E_2 şi E_3 în cazul statisticilor (*a*) Maxwell-Boltzmann, (*b*) Bose-Einstein şi (*c*) Fermi-Dirac.

14.5 Sub 2,19 K heliul lichid manifestă proprietatea de *suprafluiditate*. Deoarece atomii de heliu sunt bozoni cu spinul zero, se consideră că acest fapt este legat de o condensare în spaţiul impulsului manifestă la temperaturi $T < T_0$, unde T_0 este definită prin ecuaţia [14.174]. Evaluaţi temperatura T_0 şi explicaţi de ce superfluiditatea nu se observă în heliul lichid care conţine atomi cu nuclee de ^{3}He în locul nucleelor ^{4}He.

14.6 Evaluaţi căldura specifică la volum constant al unui gaz Fermi în limita temperaturilor joase şi înalte folosind expresia

$$C_V = \left.\frac{\partial U}{\partial T}\right|_V.$$

Utilizând acest rezultat, estimaţi contribuţia electronilor de valenţă ai aluminiului la căldura specifică.

(*Indicaţie*: Trataţi electronii ca un gaz Fermi. Aluminiul este trivalent, densitatea sa este $2{,}7\times10^3$ kg m^{-3}, iar masa sa este 27 unităţi atomice de masă).

BCU IASI \ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

15 ALTE APLICAŢII ALE MECANICII CUANTICE

În acest capitol vor fi discutate un număr de aplicaţii interesante ale mecanicii cuantice nerelativiste, astfel alese încât să ilustreze marea varietate de probleme ce pot fi rezolvate. Prima aplicaţie se referă la interacţia cu rază lungă de acţiune între atomii neutri, cunoscută ca interacţia van der Waals, un exemplu a utilizării teoriei perturbaţiilor în ordinul al doilea. Aceasta este urmată de o scurtă discuţie asupra mişcării electronilor în cristale, continuând teoria mişcării în potenţiale periodice introdusă în Cap.4. Vom discuta apoi anumite trăsături ale maserilor şi laserilor care ilustrează aplicarea emisiei stimulate studiate în Cap.11. Capitolul se încheie cu două exemple din Fizica particulelor elementare. Primul, o ilustrare directă a principiului de superpoziţie, se referă la proprietăţile mezonilor K neutri, iar al doilea ne arată cum se poate analiza spectrul de masă al unei clase de mezoni în termenii unui sistem legat format dintr-un quark cu "şarm" *) şi un antiquark.

15.1. INTERACŢIA VAN DER WAALS

În acest paragraf vom discuta forţele care acţionează între doi atomi neutri. Pentru simplificare, să luăm ca exemplu doi atomi de hidrogen, primul dintre ei alcătuit dintr-un proton situat în A şi electronul 1, iar cel de al doilea dintr-un proton situat în B şi electronul 2. Sistemul de coordonate este prezentat în fig.15.1. Distanţa internucleară AB este R, şi este aleasă ca axă z. Distanţele electronului 1 faţă de A şi B sunt notate prin r_{1A}, r_{1B} şi, în mod similar, r_{2A} şi r_{2B} reprezintă distanţele dintre electronul 2 şi A, respectiv B. Distanţa dintre cei doi electroni este r_{12}. În aproximaţia adiabatică, în care distanţa internucleară R este fixă, hamiltonianul sistemului este

$$H = H_A + H_B + V(1,2) \qquad [15.1]$$

unde H_A este hamiltonianul atomului $(A + e_1^-)$. H_B este cel al atomului $(B + e_2^-)$ iar $V(1,2)$ este energia de interacţie dintre cei doi atomi. Avem

$$H_A = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2_{r_{1A}} - \left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\right)\frac{1}{r_{1A}} \qquad [15.2a]$$

*) Charm, în engleză, în original (N.T.)

BCU IAŞI | CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$H_B = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2_{r_{2B}} - \left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\right)\frac{1}{r_{2B}} \qquad [15.2b]$$

şi

$$V(1,2) = \left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\right)\left(\frac{1}{R} + \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{1B}} - \frac{1}{r_{2A}}\right). \qquad [15.2c]$$

Trebuie să facem două remarci. În primul rând, fiindcă suntem interesaţi de distanţele mari de separare R, $V(1,2)$ este mic şi se poate trata ca o perturbaţie. În al doilea rând, deoarece efectele de schimb provenind din identitatea celor doi electroni sunt de rază scurtă de acţiune, putem, pentru valori mari ale lui R, să ignorăm antisimetria funcţiei de undă. Deşi forţele de rază lungă sunt importante în problemele de împrăştiere, forţele de legătură considerate în Cap.10 sunt mai mari printr-un factor de 10^3, şi de aceea chiar şi pentru stări puternic excitate vibraţional, forţele cu rază lungă nu joacă un rol semnificativ în problema stării legate.

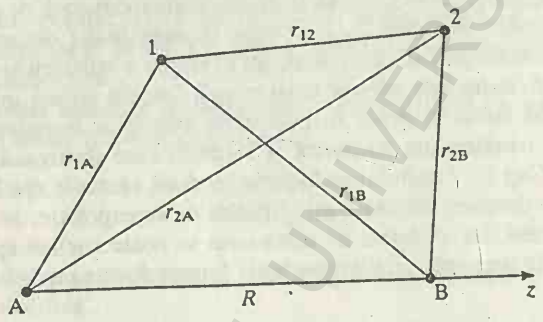


Fig.15.1 Un sistem de coordonate pentru calculul interacţiei de rază lungă de acţiune între doi atomi de hidrogen.

Fie x_{1A}, y_{1A}, z_{1A}, coordonatele carteziene ale electronului 1 în raport cu A ca origine, iar x_{2B}, y_{2B}, z_{2B} ale electronului 2 în raport cu B ca origine. Atunci, cum direcţia z este după AB,

$$r_{12} = [(x_{2B} - x_{1A})^2 + (y_{2B} - y_{1A})^2 + (z_{2B} - z_{1A} + R)^2]^{1/2}$$

$$r_{1B} = [x_{1A}^2 + y_{1A}^2 + (z_{1A} - R)^2]^{1/2} \qquad [15.3]$$

$$r_{2A} = [x_{2B}^2 + y_{2B}^2 + (z_{2B} + R)^2]^{1/2}.$$

Fiecare din termenii $1/r_{12}$, $1/r_{1B}$ şi $1/r_{2A}$ se poate dezvolta în serie Taylor după puterile lui $1/R$. Astfel

$$\frac{1}{r_{1B}} = \frac{1}{R}\left[1 + \left\{\frac{x_{1A}^2 + y_{1A}^2 + z_{1A}^2 - 2Rz_{1A}}{R^2}\right\}\right]^{-1/2} =$$

$$= \frac{1}{R}\left[1 - \frac{1}{2}\left\{\frac{x_{1A}^2 + y_{1A}^2 + z_{1A}^2 - 2Rz_{1A}}{R^2}\right\} + \frac{3}{8}\left\{\frac{x_{1A}^2 + y_{1A}^2 + z_{1A}^2 - 2Rz_{1A}}{R^2}\right\}^2 - \ldots\right] =$$

$$= \frac{1}{R}\left[1 + \frac{z_{1A}}{R} - \frac{x_{1A}^2 + y_{1A}^2 - 2z_{1A}^2}{2R^2} + \ldots\right]. \qquad [15.4]$$

În acelaşi mod avem

$$\frac{1}{r_{2A}} = \frac{1}{R}\left[1 - \frac{z_{2B}}{R} - \frac{x_{2B}^2 + y_{2B}^2 - 2z_{2B}^2}{2R^2} + \ldots\right] \qquad [15.5]$$

şi

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1}{R}\left[1 - \frac{z_{2B} - z_{1A}}{R} - \frac{(x_{2B} - x_{1A})^2 + (y_{2B} - y_{1A})^2 - 2(z_{2B} - z_{1A})^2}{2R^2} + \ldots\right]. \qquad [15.6]$$

Dezvoltarea lui $V(1,2)$ după puterile lui $1/R$ se obţine combinând pe [15.2c] cu [15.4], [15.5] şi [15.6]. Se vede că termenii în $1/R$ şi $1/R^2$ se anulează astfel încât, pentru R mare,

$$V(1,2) = \left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\right)\frac{1}{R^3}(x_{1A}x_{2B} + y_{1A}y_{2B} - 2z_{1A}z_{2B}). \qquad [15.7]$$

Această interacţie de rază lungă are forma energiei de interacţie dintre doi dipoli, primul compus din electronul A şi protonul 1, cu momentul dipolar electric $\mathbf{D}_1 = -e\mathbf{r}_{1A}$, iar cel de al doilea compus din protonul B şi electronul 2 cu momentul dipolar electric $\mathbf{D}_2 = -e\mathbf{r}_{2B}$. Energia de ineracţie este

$$V = \frac{1}{(4\pi\varepsilon_0)R^3}\left\{\mathbf{D}_1 \cdot \mathbf{D}_2 - 3\frac{(\mathbf{D}_1 \cdot \mathbf{R})(\mathbf{D}_2 \cdot \mathbf{R})}{R^2}\right\} \qquad [15.8]$$

ceea ce se reduce la [15.7] dacă alegem axa z de-a lungul lui **R**.

Energia de perturbaţie

Energia sistemului neperturbat în care ambii atomi de hidrogen sunt în starea legată este $2E_{1s}$, iar funcţia de undă neperturbată $\psi_{1s}(r_{1A})\,\psi_{1s}(r_{2B})$, satisface ecuaţia

$$(H_A + H_B - 2E_{1s})\,\psi_{1s}(r_{1A})\,\psi_{1s}(r_{2B}) = 0 \qquad [15.9]$$

Energia totală a sistemului, ţinând cont de perturbaţia $V(1,2)$, se poate scrie ca

$$E = 2E_{1s} + E^{(1)} + E^{(2)} + \ldots \qquad [15.10]$$

unde $E^{(n)}$ se calculează din ordinul al n-lea în teoria perturbaţiilor, iar $V(1,2)$ este dat de expresia [15.7].

BUAS / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Corecţia de ordinul întâi

$$E^{(1)} = \int \psi_{1s}^{*}(r_{1A})\,\psi_{1s}^{*}(r_{2B})\,V(1,2)\,\psi_{1s}(r_{1A})\,\psi_{1s}(r_{2B})\,\mathrm{d}r_{1A}\,\mathrm{d}r_{2B} \qquad [15.11]$$

după cum se vede imediat, se anulează deoarece elementele de matrice ale termenilor dependenţi de unghiuri, cum sunt x_{1A}, y_{1A}, z_{1A}, sunt zero când sunt calculate între funcţii de undă cu simetrie sferică de felul $\psi_{1s}(r_{1A})$. Prima corecţie nenulă este $E^{(2)}$, care este dată de (v. [8.28])

$$E^{(2)} = \sum_{j\neq 0} \frac{\langle \psi_0 | V | \psi_j \rangle \langle \psi_j | V | \psi_0 \rangle}{E_0 - E_j} \qquad [15.12]$$

unde $\psi_0 = \psi_{1s}(r_{1A})\psi_{1s}(r_{2B})$, ψ_j sunt funcţiile de undă ale stărilor intermediare, iar sumarea se face după toate stările intermediare discrete sau continue, excluzând starea fundamentală. În cazul nostru funcţiile de undă ψ_j sunt produse ale funcţiilor hidrogenului centrate pe A şi B. Numitorul cu termenul de energie $E_0 - E_j$ este întotdeauna negativ. Numărătorul este pozitiv şi se comportă ca $1/R^6$, încât interacţia de rază lungă de acţiune dintre doi atomi de hidrogen este

$$E^{(2)}(R) = -\frac{C_W}{R^6} \qquad [15.13]$$

unde C_W este o constantă pozitivă numită *constanta van der Waals*. Se poate adopta acelaşi procedeu pentru orice pereche de atomi şi se poate arăta că expresia [15.13] ne dă forma generală a interacţiei de rază lungă (van der Waals) deşi, desigur, mărimea C_W este diferită de la sistem la sistem.

Forţa de rază lungă este întotdeauna atractivă, dar când R devine mic, forţa are un caracter repulsiv, după cum am văzut în Cap.10. Acest lucru sugerează introducerea potenţialelor empirice care descriu împrăştierea atom-atom. Unul dintre cele mai folosite este potenţialul Lennard-Jones, de forma

$$V(R) = C\left[\frac{1}{2}\left(\frac{R_0}{R}\right)^{12} - \left(\frac{R_0}{R}\right)^{6}\right] \qquad [15.14]$$

unde C şi R_0 sunt constante. Constanta C se poate lega de constanta van der Waals C_W, dar atât C cât şi R_0 sunt tratate de obicei ca nişte constante empirice care rămân a fi determinate din datele despre împrăştierea atom-atom.

15.2. ELECTRONI ÎN SOLIDE

Solidele pot fi împărţite în *cristaline* şi *amorfe*. Subiectul acestui paragraf îl constituie solidele cristaline deosebite prin faptul că nucleele atomilor constituienţi ocupă poziţii de echilibru ce formează o reţea regulată care are o periodicitate şi simetrie bine definită. Electronii din păturile interioare rămân localizaţi în jurul nucleelor situate în *nodurile reţelei*, dar electronii exteriori (de valenţă) nu sunt localizaţi, ci se mişcă liber prin tot cristalul. Acest lucru se datoreşte faptului că distanţa dintre ioni, formaţi din nuclee şi electronii interni, este comparabilă cu, sau mai mică decât, extensia funcţiilor de undă ale electronilor de valenţă în atomii neutri, izolaţi, corespunzători.

Se poate aplica aproximaţia Born-Oppenheimer, ca şi în teoria moleculei (v. secţiunea 10.6). În această aproximaţie, mişcarea electronilor de valenţă se determină presupunând că ionii pozitivi formaţi din nuclee şi electronii păturilor interne rămân fixaţi strict în nodurile reţelei. În fapt, aceşti ioni pot să vibreze în jurul poziţiilor de echilibru dar, ca şi în cazul moleculelor, această mişcare, într-o bună aproximaţie, poate fi tratată independent de aceea a electronilor de valenţă. Această situaţie idealizată s-a studiat în secţiunea 4.8 în cazul unei reţele atomice unidimensionale formând un cristal liniar. Dacă acest cristal este format din N atomi cu un singur electron de valenţă per atom, fiecare electron de valenţă se mişcă în mod independent într-un câmp efectiv datorit tuturor celorlalţi electroni şi nuclee. Interacţia coulombiană dintre doi electroni de valenţă este de acelaşi ordin de mărime cu interacţia dintre un electron de valenţă şi un ion fixat într-un nod al reţelei. Totuşi, interacţiile electron-electron tind a da naştere unui potenţial efectiv aproape constant. Acest potenţial constant este suprapus peste potenţialul periodic datorat ionilor situaţi în nodurile reţelei.

După cum am văzut în Cap.4, fiecare nivel energetic al atoîmilor izolaţi dă naştere unei benzi de energie atunci când atomii sunt alăturaţi pentru a forma un cristal. Cazul cel mai simplu este acela în care toţi atomii aparţin unei singure specii, cu un singur electron de valenţă per atom. Dacă starea fundamaentală este o stare S (cu moment cinetic orbital zero) atunci nivelul cu energia cea mai coborâtă a sistemului de N atomi izolaţi este degenerat de ordin N. Aducând aceşti atomi laolaltă interacţiile ridică degenerarea şi energia se despică în N nivele separate. Deoarece N este foarte mare această *bandă de energie* este cvasicontinuă. Nivelele superioare de energie ale atomilor izolaţi dau naştere, în mod similar, următoarelor benzi energetice ale cristalului. Am arătat (v. sectiunea 4.8) că într-un cristal unidimensional diferitele benzi de energie nu se acoperă ci sunt despărţite prin benzi interzise. Acest lucru nu se întâmplă întotdeauna şi în cazul cristalului tridimensional deoarece periodicitatea reţelei cristaline poate fi diferită în direcţii diferite iar benzile de energie se pot suprapune în diferite cazuri, dar în altele nu. În conformitate cu principiul lui Pauli, fiecare din cele N nivele dintr-o bandă poate fi ocupat cu până la doi electroni, încât în exemplul monovalent pe care tocmai l-am discutat, numai jumătate din nivelele posibile de energie ale benzii celei mai joase (starea fundamaentală) sunt ocupate. Pe de altă parte, dacă atomii contribuie cu doi electroni de valenţă per atom, atunci banda cea mai de jos este complet ocupată. Vom folosi această idee pentru a explica în mod calitativ de ce anumite materiale au o rezistivitate electrică mult mai mare decât altele.

Rezistivitatea

Rezistivitatea materialelor variază într-un domeniu enorm, de la $10^{-8}\ \Omega$ m în cazul unui conductor bun, până la $10^{18}\ \Omega$ m pentru un foarte bun izolator. Acest fapt poate fi explicat în termenii structurii de bandă şi a numărului de electroni din materialul considerat. După cum s-a văzut deja, în cazul unui material ca sodiul, care este monovalent cu starea atomică fundamentală de moment cinetic orbital zero, există N electroni de valenţă într-un cristal compus din N atomi, iar în starea fundamentală aceştia ocupă numai jumătate din cele N nivele permise. Aceasta este *banda de valenţă*. Există multe nivele neocupate apropiate de cele ocupate astfel încât electronii se pot excita uşor de pe un nivel pe altul iar sub influenţa unui câmp electric extern electronii se pot mişca liber. Aceste materiale sunt bune conductoare. Cu un număr impar (mai mare ca unu) de electroni de valenţă per atom, în starea fundamentală, banda (sau benzile) cele mai de jos sunt pline iar cea imediat superioară pe jumătate ocupată astfel încât un astfel de material este tot un bun conductor electric. Prin contrast, dacă materialul are un număr par de

electroni de valenţă per atom, *banda de valenţă* este complet ocupată. Rezistivitatea materialului depinde acum de faptul dacă banda imediat următoare se suprapune cu banda de valenţă sau nu. Dacă benzile se suprapun electronii se pot excita uşor pe nivelele vacante ale benzii superioare, numită *bandă de conducţie*, iar materialul este conductor. Exemple sunt calciul, magneziul şi alte alcalino-pământoase. Dacă există o bandă interzisă largă, electronii nu se pot excita uşor şi materialul este un izolator. De exemplu, diamantul este un izolator cu banda interzisă de 5,33 eV şi o rezistivitate de 10^{18} Ω m. Într-o situaţie intermediară în care energia benzii interzise este mică, câţiva electroni se pot excita termic într-o bandă de energie mai mare şi materialul este un *semiconductor*. De exemplu, siliciul cu energia interzisă de 1,14 eV este un semiconductor. Rezistivitatea unui semiconductor este puternic dependentă de temperatură. În particular, siliciul la temperatură foarte scăzută este un bun izolator, dar la temeratura camerei are o rezistivitate de ordinul lui 10^3 Ω m. Germaniul, alt semiconductor, este tot un izolator bun la temperatură foarte scăzută, dar la temperatura camerei este un conductor mult mai bun decât siliciul şi are o rezistivitate cam de ~0,4 Ω m, deoarece energia interzisă este mult mai mică (0,63 eV). Pe lângă energia termică, pentru a modifica în mod dramatic rezistivitatea unui semiconductor se poate folosi şi energia radiaţiei, deoarece electronii se pot excita în banda de conducţie prin absorbţia unui foton.

Mărimea benzii interzise se poate modifica în mod semnificativ la prezenţa impurităţilor într-un material cristalin. Introducerea deliberată a impurităţilor pentru a obţine anumite caracteristici dorite se numeşte *dopaj* şi reprezintă un proces crucial în fabricarea tranzistoarelor precum şi a altor dispozitive electronice.

Dinamica electronilor

Vom discuta acum mişcarea unui electron prin reţeaua cristalină, plecând de la modelul unidimensional de cristal discutat în secţiunea 4.8. S-a văzut acolo că un electron ce se mişcă într-un potenţial periodic datorat ionilor aflaţi în nodurile reţelei poate fi descris printr-o funcţie de undă Bloch de forma [4.191]:

$$\psi_K(x) = e^{iKx}\, u_K(x) \qquad [15.15]$$

unde $u_K(x)$, este o funcţie cu periodicitatea reţelei

$$u_K(x + l) = u_K(x). \qquad [15.16]$$

Ecuaţia Schrödinger satisfăcută de $\psi_K(x)$ este

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + V(x)\right)\psi_K(x) = E(K)\,\psi_K(x). \qquad [15.17]$$

Dacă se impun condiţii periodice pe frontieră de tipul [4.202], singurele valori permise ale lui K sunt acelea din [4.204], şi anume

$$K = \frac{2\pi n}{Nl}, \qquad n = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots \qquad [15.18]$$

unde N este numărul de atomi din cristalul liniar. Deoarece valorile lui K sunt discrete, funcţiile de undă $\psi_K(x)$ se pot norma la unitate, iar funcţiile de undă ce corespund unor valori diferite ale lui K sunt ortogonale. Astfel

$$\int_L \psi^*_{K'}(x)\,\psi_K(x)\,dx = \delta_{K'K} \qquad [15.19]$$

unde simbolul L denotă că integrala se efectuează pe toată lungimea cristalului. Să calculăm acum viteza medie $\langle v_x \rangle$ a unui electron descris de $\psi_K(x)$. Ea este egală cu valoarea medie a operatorului p_x / m astfel încât

$$\langle v_x \rangle = \frac{1}{m}\langle p_x \rangle = \frac{1}{m}\int_L \psi_K^*(x)\left(-i\hbar\frac{d}{dx}\right)\psi_K(x)\,dx = \tag{15.20}$$

$$= \frac{1}{m}\int_L u_K^*(x)\left(-i\hbar\frac{d}{dx} + \hbar K\right)u_K(x)\,dx$$

unde în ultima linie s-a folosit relaţia [15.15].

Pentru a obţine informaţii despre efectul operatorului $(-i\hbar d/dx + \hbar K)$ în expresia [15.20], remarcăm pe baza [15.15] şi [15.17] că $u_K(x)$ satisface ecuaţia

$$H(K)\,u_K(x) = E(K)\,u_K(x) \tag{15.21a}$$

unde

$$H(K) = \frac{1}{2m}\left(-i\hbar\frac{d}{dx} + \hbar K\right)^2 + V(x) \tag{15.21b}$$

şi în virtutea expresiei [15.19]

$$\int_L u_{K'}^*(x)u_K(x)\,dx = \delta_{KK'}. \tag{15.22}$$

Pentru a continua, avem nevoie de un rezultat cunoscut sub numele de *teorema Feynman-Hellmann*. Fie un hamiltonian $H(\lambda)$ ce depinde de parametrul λ, astfel încât

$$H(\lambda)\,\phi_\lambda = E(\lambda)\,\phi_\lambda \tag{15.23}$$

unde ϕ_λ este funcţia proprie normată corespunzătoare energiei proprii $E(\lambda)$. La o modificare infinitezimală în λ în aşa fel încât $\lambda \to \lambda + d\lambda$, modificarea în hamiltonian este egală cu $(\partial H(\lambda)/\partial\lambda)d\lambda$. Din teoria perturbaţiilor în ordinul întâi (care este exactă, întrucât modificarea lui H este infinitezimală), modificarea corespunzătoare a lui $E(\lambda)$ este

$$\frac{dE(\lambda)}{d\lambda}d\lambda = \left\langle \phi_\lambda \middle| \frac{\partial H(\lambda)}{\partial\lambda}d\lambda \middle| \phi_\lambda \right\rangle. \tag{15.24}$$

Simplificând cu $d\lambda$, obţinem teorema Feynman-Hellmann, care spune că $dE(\lambda)/d\lambda$ este egală cu valoarea medie a lui $\partial H(\lambda)/\partial\lambda$

$$\frac{dE(\lambda)}{d\lambda} = \left\langle \phi_\lambda \middle| \frac{\partial H(\lambda)}{\partial\lambda} \middle| \phi_\lambda \right\rangle. \tag{15.25}$$

Se poate aplica acum acest rezultat hamiltonianului [15.21b], luând K drept parametru λ. Este posibil să-l considerăm pe K drept variabilă continuă deoarece cum N este foarte mare, fiind de ordinul lui 10^{23}, relaţia [15.18] ne arată că valorile discrete ale lui K sunt foarte apropiate între ele.

Avem, astfel

$$\frac{dE(K)}{dK} = \frac{\hbar}{m}\int_L u_K^*(x)\left(-i\hbar\frac{d}{dx} + \hbar K\right)u_K(x)\,dx. \tag{15.26}$$

Comparând pe [15.26] cu [15.20], obţinem rezultatul

$$\langle v_x \rangle = \frac{1}{\hbar} \frac{dE(K)}{dK}. \qquad [15.27]$$

Dependenţa lui $E(K)$ de K se poate reprezenta grafic ca o *curbă de dispersie*. Reamintind că energia nu se modifică dacă valoarea lui K se modifică cu un multiplu de $2\pi/l$, putem adopta schema *zonei reduse* în care K este limitat la intervalul de la $-\pi/l$ la π/l. Această zonă este numită prima zonă Brillouin, a doua zonă Brillouin acoperă intervalele adiacente $\pi/l \le K \le 3\pi/l$ şi $-3\pi/l \le K \le -\pi/l$, ş.a.m.d. Curbe de dispersie tipice pentru această schemă sunt prezentate în fig.15.2, unde $E_1(K)$, $E_2(K)$,..., reprezintă benzile de energie cele mai coborâte. Observaţi intervalele de energie interzise dintre benzi, a căror importanţă pentru proprietăţile electrice ale materialelor a fost deja evidenţiată.

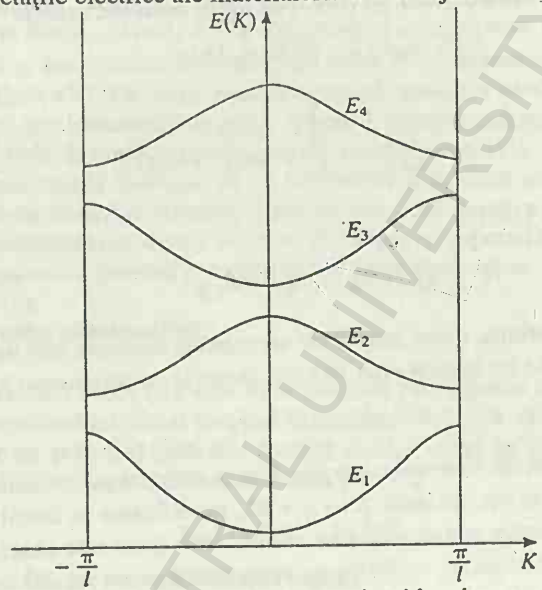


Fig.15.2 Curbe de dispersie pentru un cristal unidimensional în schema zonei reduse.

În cazul unei particule libere, $E(K)$ este parabolică, $E(K) = \hbar^2K^2/2m$, încât $\langle v_x \rangle = \hbar K/m$. La valori mici ale lui K, energia benzii E_1 este aproape pătratică în K, dar în vecinătatea marginei zonei, la $K = \pm\pi/l$, comportarea este complet diferită, producând zona interzisă dintre benzile $E_1(K)$ şi $E_2(K)$.

Într-un cristal tridimensional se pot scrie undele Bloch sub forma

$$\psi_{\mathbf{K}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}}\, u_{\mathbf{K}}(\mathbf{r}) \qquad [15.28]$$

unde $u_{\mathbf{K}}(\mathbf{r})$ este periodic cu perioada reţelei, adică

$$u_{\mathbf{K}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}_j) = u_{\mathbf{K}}(\mathbf{r}) \qquad [15.29]$$

iar $\mathbf{R}_j$ este un vector ce uneşte originea, aflată într-un nod al reţelei, cu orice alt nod al reţelei j. Benzile de energie sunt acum funcţii de cele trei componente K_x, K_y şi K_z ale lui $\mathbf{K}$. Cum, în general, periodicitatea cristalului tridimensional este diferită pe direcţii diferite, reprezentarea lui $E(K_x, K_y, K_z)$ în funcţie de K_x nu este neapărat aceeaşi cu

reprezentarea în funcţie de K_y sau K_z. Tocmai din acest motiv, în cazul tridimensional, benzile se pot suprapune. În ciuda acestei diferenţe, viteza medie poate fi calculată ca şi în cazul unidimensional, şi se găseşte că

$$\langle v \rangle = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{K}} E(\mathbf{K}) . \qquad [15.30]$$

Pentru clarificare, să examinăm problema vitezei electronului într-o reţea periodică şi din alt punct de vedere. Revenind la cazul unidimensional, funcţiile de undă Bloch dependente de timp se pot scrie sub forma

$$\Psi_K(x,t) = u_K(x) \exp\left[\mathrm{i}(Kx - E(K)t/\hbar)\right] . \qquad [15.31]$$

Suprapunând soluţii ce aparţin diferitelor valori ale lui K, se poate construi un pachet de undă normat ce reprezintă un electron localizat mişcându-se prin cristalul unidimensional

$$\Psi(x,t) = \int_{-\pi/l}^{\pi/l} a(K')\psi_{K'}(x,t)\,\mathrm{d}K' \qquad [15.32]$$

unde, iarăşi, K' a fost tratat ca o variabilă continuă, şi integrala se face pe zona redusă.

Să alegem pe $a(K')$ puternic concentrat pe $K' = K$. În acest caz, dezvoltând exponentul din $\Psi_K(x, t)$ sub forma

$$\mathrm{i}(K'x - E(K')t/\hbar) \cong \mathrm{i}(Kx - E(K)t/\hbar) + \\ + \mathrm{i}(K' - K)\left\{x - \left[\frac{\mathrm{d}E(K')}{\mathrm{d}K'}\right]_{K'=K} t/\hbar\right\} \qquad [15.33]$$

se găseşte că [15.32] se poate scrie aproximativ ca

$$\Psi(x,t) = \exp\left[\mathrm{i}(Kx - E(K)t/\hbar)\right]\int_{-\pi/l}^{\pi/l} a(K')u_{K'}(x) \times \\ \times \exp\left[\mathrm{i}(K' - K)\left\{x - \left[\frac{\mathrm{d}E(K')}{\mathrm{d}K'}\right]_{K'=K} t/\hbar\right\}\right]\mathrm{d}K' . \qquad [15.34]$$

Factorul $\exp[\mathrm{i}(Kx - E(K)t/\hbar]$ n-are nici un efect asupra densităţii de probabilitate $|\Psi(x,t)|^2$, care depinde în întregime de integrala din [15.34]. Valoarea acestei integrale este mică din cauza factorului exponenţial oscilant din integrală, cu excepţia valorilor lui x şi t ce sunt legate prin relaţia

$$x = \left[\frac{\mathrm{d}E(K')}{\mathrm{d}K'}\right]_{K'=K} t/\hbar . \qquad [15.35]$$

Această condiţie determină mişcarea centrului pachetului de undă, iar viteza de grup v_g a pachetului este dată de

$$v_g = \frac{1}{\hbar}\left[\frac{\mathrm{d}E(K')}{\mathrm{d}K'}\right]_{K'=K} \qquad [15.36]$$

care este în concordanţă cu [15.27]. Într-un cristal tridimensional viteza de grup devine

$$\mathbf{v}_g = \frac{1}{\hbar}\left[\nabla_{\mathbf{K}'} E(\mathbf{K}')\right]_{\mathbf{K}'=\mathbf{K}} \qquad [15.37]$$

în acord cu [15.30].

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Deoarece s-a presupus că $a(K')$ este concentrată pe $K' = K$, principiul de nedeterminare ne arată că pachetul de undă este împrăştiat pe un domeniu apreciabil al lui x, acoperind câteva celule ale cristalului. Numai în această circumstanţă v_g este constant în timp şi coincide cu valoarea medie $\langle v_x \rangle$.

Câmpuri electrice externe

Să vedem acum ce se întâmplă când un câmp electric static de intensitate $\mathscr{E}$ este aplicat asupra unui cristal unidimensional. Cu condiţia ca variaţia câmpului pe o distanţă comparabilă cu constanta reţelei l să fie mică, teoremele Ehrenfest (vezi secţiunea 3.4) arată că mişcarea pachetului de undă ce descrie electronul este clasică. Energia potenţială suplimentară, datorită interacţiei câmpului electric cu sarcina $(-e)$ a electronului, este

$$W(x) = e\mathscr{E}x. \qquad [15.38]$$

La început, să luăm în considerare efectul acestui potenţial atunci când zona Brillouin conţine doar un electron, încât nu mai apar restricţii datorate principiului de excluziune al lui Pauli. În acest caz, rata variaţiei energiei electronului trebuie să fie egală cu rata lucrului efectuat de către câmp, astfel încât

$$\frac{\mathrm{d}E(K)}{\mathrm{d}t} = -\frac{\mathrm{d}W(x)}{\mathrm{d}t} = -e\mathscr{E}v_g. \qquad [15.39]$$

Deoarece

$$\frac{\mathrm{d}E(K)}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}E(K)}{\mathrm{d}K}\frac{\mathrm{d}K}{\mathrm{d}t} \qquad [15.40]$$

vedem din [15.36], [15.39] şi [15.40] că

$$\hbar\frac{\mathrm{d}K}{\mathrm{d}t} = -e\mathscr{E}. \qquad [15.41]$$

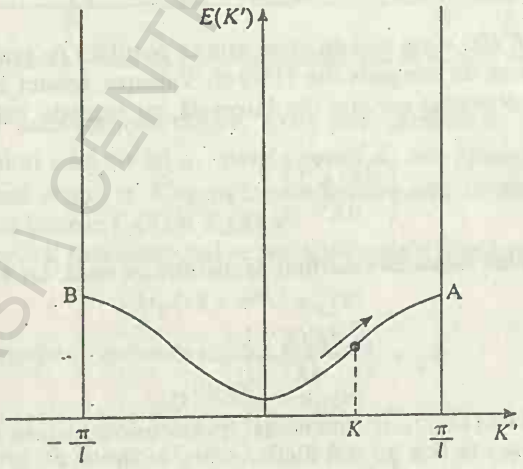


Fig.15.3 Mişcarea unui punct de pe curba de dispersie în cazul unui cristal unidimensional în prezenţa unui câmp electric în sensul negativ al axei x.

Dacă orientarea câmpului electric este în direcţia negativă, $dK/dt > 0$ iar K creşte monoton cu timpul, deplasându-se de-a lungul curbei de dispersie (v. fig.15.3) până ce în punctul A se atinge valoarea maximă π/l. Cum starea cu $K' = +\pi/l$ coincide cu aceea pentru $K' = -\pi/l$, punctul ce îl reprezintă pe K apare în B şi iarăşi se deplasează monoton către A. Amintindu-ne că $E(K) = E(-K)$, iar $v_g(K) = -v_g(-K)$, vedem că electronul oscilează înainte şi înapoi de-a lungul axei x.

Masa efectivă

Când se discută mişcarea unui electron într-un câmp extern este foarte util conceptul masei efective, care se poate introduce după cum urmează. Folosind [15.36], acceleraţia electronilor dv_g/dt se poate exprima ca

$$a = dv_g / dt = \frac{1}{\hbar}\left[\frac{d^2 E(K')}{dK'^2}\right]_{K'=K} \frac{dK}{dt} = \\ = \frac{1}{\hbar^2}\left[\frac{d^2 E(K')}{dK'^2}\right]_{K'=K} (-e\mathscr{E}) \qquad [15.42]$$

folosind în a doua linie expresia [15.41].

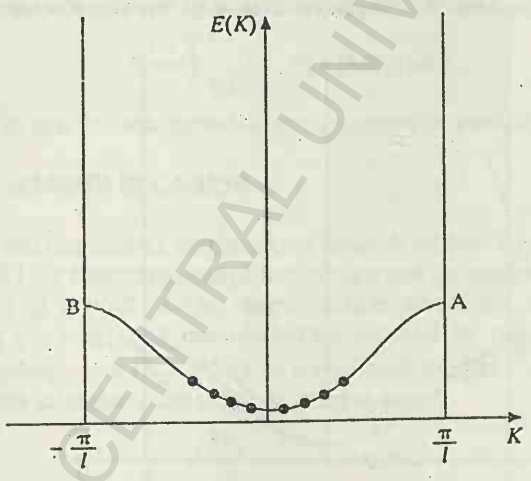


Fig.15.4 Când o bandă nu este plină, nu circulă curent, dar este ocupată în mod simetric.

Deoarece în cazul unui electron liber ce se mişcă în câmpul $\mathscr{E}$

$$ma = -e\mathscr{E} \qquad [15.43]$$

ar fi natural să rescriem relaţia [15.42] sub forma

$$m^* a = -e\mathscr{E} \qquad [15.44]$$

unde

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$m^* = \hbar^2 \left[\frac{\mathrm{d}^2 E(K')}{\mathrm{d}K'^2} \right]^{-1}_{K'=K} \qquad [15.45]$$

este cunoscută sub numele de *masă efectivă*. Lângă minimul energiei de la partea inferioară a benzii energetice m^* este pozitivă, dar în jumătatea superioară a benzii de energie m^* este negativă, iar electronul se comportă ca o particulă încărcată pozitiv.

Curentul electric

Fie $P(K)$ probabilitatea ca o stare $E(K)$ să fie ocupată, atunci curentul electric generat de electronii dintr-o bandă energetică este

$$I = -e \int_{-\pi/l}^{\pi/l} P(K) v(K) \, \mathrm{d}K \,. \qquad [15.46]$$

Dacă banda este complet ocupată încât $P(K) = 1$ pentru orice valoare a lui K, curentul se anulează deoarece $v(K) = -v(-K)$. Dacă o bandă nu este complet ocupată dar umplută în mod simetric, aşa ca în fig.15.4, curentul este tot zero. Totuşi, sub influenţa unui câmp electric, punctele ce reprezintă stări pe curbe de dispersie se deplasează toate într-o direcţie opusă celei a câmpului, încât distribuţia devine asimetrică, aşa ca în fig.15.5, şi apare un curent electric net. După cum am văzut deja, deoarece valorile lui K cresc până când ating valoarea π/l, reapărând apoi la $-\pi/l$, curentul oscilează. Acest lucru se întâmplă fiindcă un cristal perfect nu ascultă de legea lui Ohm şi nu are rezistivitate.

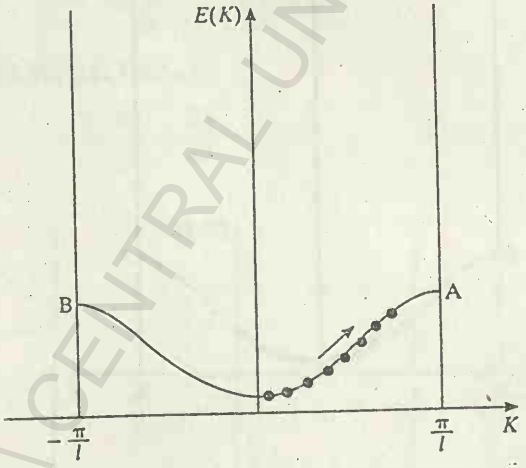


Fig.15.5 Când o bandă nu este plină, sub influenţa unui câmp electric distribuţia devine asimetrică şi apare un curent electric net.

În cristale reale, electronii interacţionează cu impurităţile şi sunt împrăştiaţi, de asemenea, de către ioni, care nu sunt complet fixaţi, ci vibrează în jurul poziţiilor de echilbru. Aceste interacţii au ca efect rducerea energiei cinetice a electronilor, încât stările de la partea superioară a benzii rămân neocupate iar distribuţia lui K rămâne permanent asimetrică, cu consecinţa apariţiei unui curent unidirecţional.

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Particule şi goluri

Am discutat deja efectele importante pe care suprapunerea benzilor şi energia benzii interzise le au, în cristale reale tridimensionale, asupra conductibiliităţii electrice. Într-un semiconductor intrinsec, la temperatura zero, banda de valenţă este complet ocupată. La o temperatură finită câţiva electroni sunt excitaţi termic în banda de conducţie şi se mişcă sub influenţa unui câmp extern ca nişte particule cu masa efectivă m^* şi sarcina $-e$. Banda de valenţă are acum câteva "goluri" într-o bandă altminteri plină. Deoarece o bandă plină nu contribuie la curentul electric, un gol într-o bandă plină trebuie să dea naştere unui curent egal în mărime şi opus ca semn curentului creat de electron. Cum vitezele golului şi electronului sunt aceleaşi, rezultă că un gol manifestă o sarcină pozitivă de mărime e. Pentru o astfel de sarcină pozitivă, ecuaţia [15.44] se citeşte

$$m_{\mathrm{H}}^* a = e\mathscr{E} \qquad [15.47]$$

unde m_{H}^* este masa efectivă a golului. Golurile apar în vecinătatea superioară a benzii de energie şi, de aceea, masa efectivă a unui electron este negativă. Deci, un gol se comportă ca o particulă cu masa efectivă pozitivă şi, în general, se poate scrie

$$m_{\mathrm{H}}^* = -m^* = -\hbar^2\left[\frac{\mathrm{d}^2 E(K')}{\mathrm{d}K'^2}\right]^{-1}_{K'=K} \qquad [15.48]$$

Curentul care apare într-o bandă ce conţine goluri este dat de

$$I = e\int_{-\pi/l}^{\pi/l}\left[1 - P(K)\right]v(K)\,\mathrm{d}K. \qquad [15.49]$$

unde $P(K)$ este, ca mai înainte, probabilitatea ca starea de energie $E(K)$ să fie ocupată.

15.3. MASERI ŞI LASERI

Vom arăta în această secţiune cum poate fi utilizat fenomenul emisiei stimulate discutat în Cap.11, la construcţia amplificatoarelor sau generatoarelor de radiaţie electromagnetică. Fie 1 şi 2 două nivele, dintre multele nivele ale unui anumit material, cu energiile E_1, E_2 ($E_2 > E_1$). Să considerăm un fascicul de radiaţie electromagnetică de intensitate I şi pulsaţie $\omega = (E_2 - E_1)/\hbar$ ce traversează mediul. Datorită absorbţiei parţiale a fasciculului, rata schimbării densităţii de energie este

$$\frac{\mathrm{d}\rho_a}{\mathrm{d}t} = -N_1(\hbar\omega)W_{21} \qquad [15.50]$$

unde N_1 este numărul de atomi pe unitatea de volum aflaţi pe nivelul inferior iar W_{21} este rata tranziţiei de absorbţie per atom. În mod similar, rata schimbării densităţii de energie prin emisie stimulată este

$$\frac{\mathrm{d}\rho_s}{\mathrm{d}t} = N_2(\hbar\omega)W_{12} \qquad [15.51]$$

unde N_2 este numărul atomilor pe unitatea de volum pe nivelul energetic superior iar W_{12} este rata tranziţiei per atom pentru emisia stimulată. S-a arătat în Cap.11, că W_{12} şi W_{21} sunt egale şi proporţionale amândouă cu intensitatea I a radiaţiei incidente. Secţiunea eficace σ, definită ca

$$\sigma = (\hbar\omega)\,W_{12} / I \qquad [15.52]$$

este caracteristică pentru o anumită pereche de nivele, dar este independentă de intensitatea fasciculului de radiaţie. Putem scrie, în funcţie de σ, rata modificării nete a energiei pe unitatea de volum traversat de fascicul, sub forma

$$\frac{d\rho}{dt} = \sigma I(N_2 - N_1). \qquad [15.53]$$

Dacă fasciculul are secţiunea transversală A şi se propagă paralel cu axa z, atunci avem, folosind expresia [11.7],

$$\frac{dI}{dz} = \sigma I(N_2 - N_1). \qquad [15.54]$$

Vedem că dacă $N_1 > N_2$ radiaţia incidentă se absoarbe pe măsură ce traversează materialul, iar dacă $N_2 > N_1$ radiaţia va fi amplificată. Şi emisia spontană va creşte numărul tranziţiilor de pe nivelul superior 2 pe nivelul inferior 1, dar rata de tranziţie corespunzătoare este independentă de intensitatea I, şi cu condiţia ca I să fie suficient de mare această contribuţie poate fi ignorată.

La echilibru termic, ştim că pentru nivele energetice nedegenerate

$$\frac{N_2}{N_1} = \exp\left[-(E_2 - E_1)/kT\right] \qquad [15.55]$$

unde k este constanta lui Boltzmann iar T este temperatura absolută. Deoarece $E_2 > E_1$ urmează că $N_2 < N_1$ şi materialul se comportă ca un absorbant. Pentru a obţine o amplificare, trebuie să aranjăm o inversie de populaţie cu $N_2 > N_1$, încât substanţa nu poate fi în echilibru termic.

Dacă amplificarea se realizează în domeniul microundelor, vorbim de *maser* (microwave amplification by stimulated emission of radiation), iar pentru radiaţia cu frecvenţe mai mari se foloseşte termenul de *laser* (light amplification by stimulated emission of radiation).

Maserul cu amoniac

Primul maser construit s-a bazat pe anumite proprietăţi ale moleculei de amoniac, pe care le vom descrie, acum, pe scurt.

Spectrul de inversie al moleculei NH_3

Molecula de amoniac are forma unei piramide, al cărei vârf este ocupat de atomul de azot, în timp ce baza este formată din cei trei atomi de hidrogen (v. fig.15.6). La echilibru, distanţa NH este d = 1,014 Å, distanţa atomului de azot faţă de planul atomilor de hidrogen este z_0 = 0,38 Å, iar unghiul α dintre legătura N-H şi axa de simetrie de ordinul trei a moleculei este α = 67°58'.

Acest sistem are multe grade de libertate, ce presupun mişcări electronice, de vibraţie şi de rotaţie, care au ca rezultat o varietate de nivele de energie şi diferite numere cuantice care le caracterizează. Vom presupune, totuşi, în această secţiune că molecula NH_3 este în starea sa electronică cea mai coborâtă şi vom analiza o mişcare oscilatorie particulară, asociată cu *inversia* moleculei. Pentru a vedea cum se întâmplă acest lucru, să considerăm una dintre mişcările posibile de vibraţie ale moleculei NH_3, analoagă mişcării unei umbrele care se deschide sau se închide şi în timpul căreia unghiul α oscilează faţă de valoarea sa de echilibru. Neglijând toate celelalte grade de libertate, energia potenţială

a sistemului este atunci o funcţie $V(z)$ de distanţa algebrică z dintre planul hidrogenilor şi atomul de azot. Curba $V(z)$ este prezentată în fig.15.7(*a*). Deoarece sistemul este simetric în raport cu planul $z = 0$ este clar că potenţialul $V(z)$ trebuie să fie o funcţie pară de z. Cele

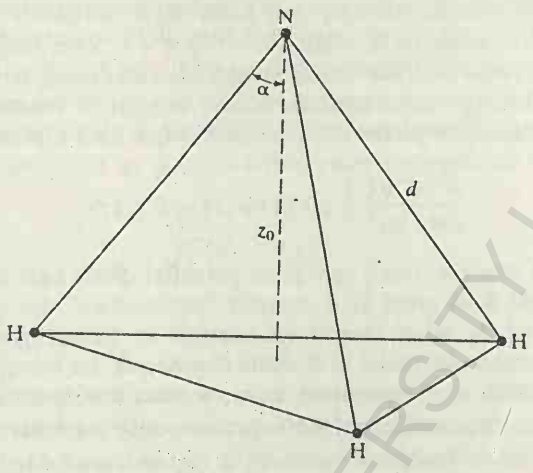


Fig.15.6 Diagrama schematică a moleculei de amoniac.

două minime ale lui $V(z)$ corespund configuraţiilor simetrice ale moleculei în care atomul de azot se găseşte deasupra, respectiv dedesubtul planului atomilor de hidrogen [vezi Fig.15.7(*b*)], în poziţiile de echilibru $z = \pm z_0 = \pm 0{,}38$ Å. Ne vom referi la aceste două configuraţii prin cuvintele "sus", respectiv "jos". În maniera indicată mai sus molecula poate vibra în oricare din cele două gropi de potenţial, cu atomul de azot de o parte a planului atomilor de hidrogen. Numărul de undă ce corespunde acestei mişcări de vibraţie este $\tilde{\nu} = 950\,\text{cm}^{-1}$ şi este în zona infraroşu.

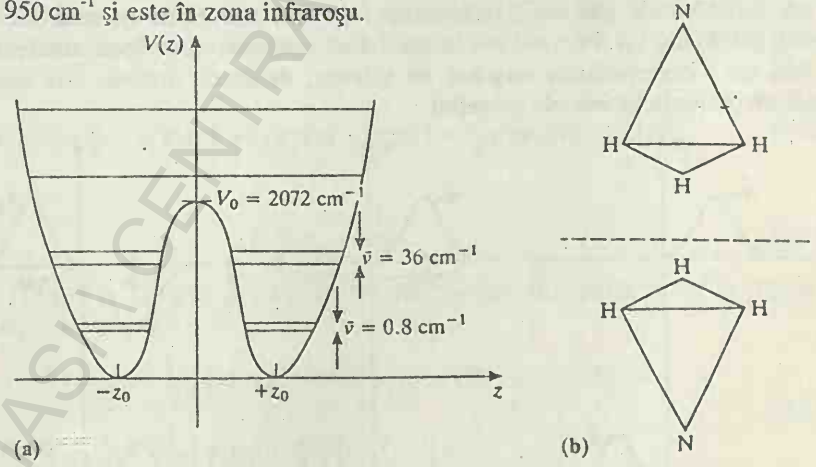


Fig.15.7(*a*) Groapa de potenţial pentru mişcarea de inversie a amoniacului, prezentată în (*b*).

După cum se poate vedea din fig.15.7.(*a*), potenţialul $V(z)$ formează o barieră în jurul lui $z = 0$. Această barieră se datoreşte repulsiei coulombiene dintre nucleul de azot şi cei trei protoni. Dacă bariera ar avea o înălţime infinită, atomul de hidrogen n-ar fi niciodată în stare să penetreze planul hidrogenilor şi să se găsească de cealaltă parte a

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

acestui plan. Totuşi, bariera are o înălţime finită $V_0 = 2072\ cm^{-1}$, încât există o oarecare probabilitate ca molecula să se inverseze în timpul vibraţiei sale, adică să efectueze tranziţii între configuraţiile "sus" şi "jos". Este important de subliniat că în starea fundamentală ($v = 0$), ca şi în prima stare excitată ($v = 1$) a modului de vibraţie pe care îl discutăm aici, energia moleculei este mai mică decât înălţimea barierei. Rezultă că inversia moleculei NH_3 în stările de vibraţie $v = 0$ şi $v = 1$ este o mişcare interzisă clasic (sau împiedicată) ce poate avea loc numai datorită efectului tunel, de origine cuantică.

Pentru a înţelege caracteristicile acestei mişcări de tunelare să scriem ecuaţia Schrödinger unidimensională pentru mişcarea de-a lungul axei z, şi anume

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi(z)}{dz^2} + V(z)\,\psi(z) = E\,\psi(z) \qquad [15.56]$$

unde m este o masă efectivă. Dacă bariera de potenţial dintre cele două gropi ar avea o înălţime infinită, cele două gropi ar fi complet "deconectate", iar spectrul energetic va consta din acelaşi set de valori proprii ale energiei în fiecare groapă. Astfel, fiecare valoare proprie a energiei sistemului ar fi dublu degenerată, iar funcţiile proprii corespunzătoare unei energii date ar fi combinaţii liniare a funcţiilor de undă (normate) "sus" şi "jos" $\hat{\psi}_u(z)$ şi $\hat{\psi}_d(z)$ care se anulează identic pentru $z \le 0$, respectiv $z \ge 0$. În fig.15.8(a) este arătată o pereche de funcţii de undă $\hat{\psi}_u$ şi $\hat{\psi}_d$ în cazul stării celei mai joase de vibraţie ($v = 0$).

În molecula reală, cu o barieră finită, există un "cuplaj" între cele două gropi ce permite mişcarea de inversie. Ca rezultat, se ridică degenerarea, iar nivelele energetice sunt despicate în dublete (v. problema 4.11). În modelul mai simplu, luat aici în consideraţie, separarea perechii de nivele energetice ce formează dubletul depinde numai de natura barierei de potenţial şi de starea de vibraţie a moleculei. Cum se indică în fig.15.7(a), cele două nivele energetice ale dubletului inferior ($v = 0$) sunt separate prin $9{,}84\times10^{-5}$ eV ($0{,}8\ cm^{-1}$), în timp ce următoarea pereche ($v = 1$) de nivele este distanţată cam cu $4{,}4\times10^{-3}$ eV ($36\ cm^{-1}$). Observaţi faptul că numerele de undă ale inversiei $\tilde{\nu}(v = 0) = 0{,}8\ cm^{-1}$ şi $\tilde{\nu}(v = 1) = 36\ cm^{-1}$ sunt mult mai mici decât numărul de undă $\tilde{\nu} = 950\ cm^{-1}$ corespunzător mişcării de vibraţie, deoarece inversia este considerabil inhibată de prezenţa barierei de potenţial.

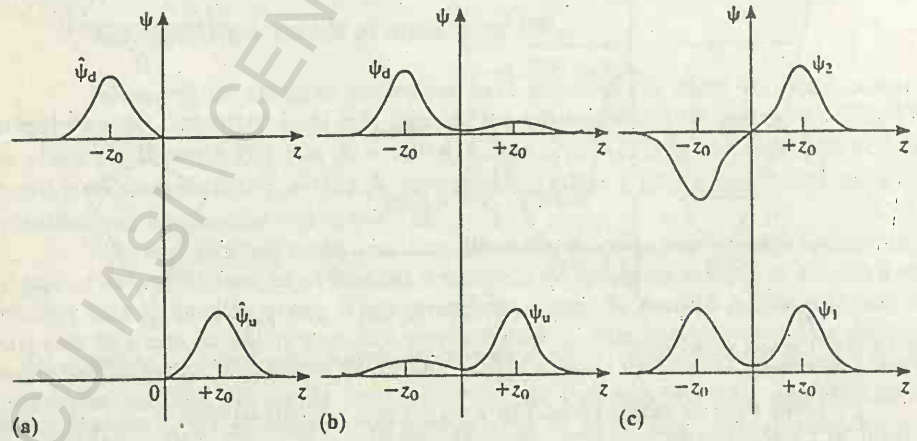


Fig.15.8 Funcţiile de undă (a) $\hat{\psi}_u(z)$ şi $\hat{\psi}_d(z)$; (b) ψ_u şi ψ_d; ψ_1 şi ψ_2.

În cele ce urmează ne vom concentra atenţia asupra dubletului inferior ($v = 0$) pe care îl vom trata ca pe un sistem cu două nivele. Din discuţia de mai sus este clar că, întrucât bariera de potenţial este finită, nu avem în mod riguros funcţii proprii "sus" şi "jos" $\hat{\psi}_u(z)$ şi $\hat{\psi}_d(z)$ care să se anuleze identic pentru $z \leq 0$ şi, respectiv $z \geq 0$. În schimb, definim funcţiile de undă (normate) corespunzătoare $\psi_u(z)$ şi $\psi_d(z)$,ca fiind acelea pentru care atomul de azot este localizat cu probabilitatea cea mai mare deasupra sau dedesubtul planului hidrogenilor. Aceste funcţii de undă sunt prezentate în fig.15.8(*b*). Este important să reţinem că datorită faptului că cele două gropi de potenţial sunt cuplate, funcţiile ψ_u şi ψ_d nu sunt funcţii proprii ale energiei şi nu sunt ortogonale una pe cealaltă. Într-adevăr, adevăratele funcţii proprii trebuie să fie simetrice sau antisimetrice în raport cu operaţie de inversie $z \rightarrow -z$. În funcţie de ψ_u şi ψ_d, funcţiile proprii normate ale energiei sunt date de

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_u + \psi_d) \qquad [15.57a]$$

şi

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_u - \psi_d). \qquad [15.57b]$$

Funcţia simetrică ψ_1 corespunde energiei celei mai joase E_1 a dubletului, în timp ce funcţia de undă antisimetrică ψ_2 corespunde energiei mai ridicate E_2. Ambele funcţii ψ_1 şi ψ_2 sunt prezentate în fig.15.8.(*c*). Energia de despicare a dubletului este

$$\Delta E = E_2 - E_1. \qquad [15.58]$$

şi reamintim că valoarea experimentală este $\Delta E \approx 9{,}84\times10^{-5}$ eV.

După ce am obţinut funcţiile proprii ale energiei ψ_1 şi ψ_2 putem scrie funcţia de undă generală dependentă de timp a sistemului nostru cu două nivele sub forma

$$\Psi(z,t) = c_1\psi_1(z)\,e^{-iE_1t/\hbar} + c_2\psi_2(z)\,e^{-iE_2t/\hbar} \qquad [15.59]$$

unde c_1 şi c_2 sunt constante. Să presupunem că la momentul $t = 0$ funcţia de undă ce descrie sistemul este ψ_u, astfel încât este cel mai probabil ca atomul de azot să se afle în acel moment deasupra planului atomilor de hidrogen. Folosind [15.57] şi [15.59], atunci avem

$$\Psi(z,t=0) = c_1\psi_1(z) + c_2\psi_2(z) = \psi_u(z) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi_1(z) + \psi_2(z)\right] \qquad [15.60]$$

astfel încât

$$c_1 = c_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \qquad [15.61]$$

Substituind [15.61] în [15.59] şi folosind [15.58], vedem că funcţia de undă $\Psi(z,t)$ va evolua în timp conform cu

$$\begin{aligned}\Psi(z,t) &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi_1(z)\,e^{-iE_1t/\hbar} + \psi_2(z)\,e^{-iE_1t/\hbar}e^{-i\Delta Et/\hbar}\right] = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi_1(z) + \psi_2(z)\,e^{-2\pi i\nu t}\right]e^{-iE_1t/\hbar}\end{aligned} \qquad [15.62]$$

unde am notat $\Delta E = h\nu$. La timpul $t = 1/(2\nu)$ funcţia de undă [15.62] este dată de

$$\Psi(z, t = 1/(2\nu)) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_1(z) - \psi_2(z)]\, e^{-iE_1 t/\hbar} = \\ = \psi_d(z)\, e^{-iE_1 t/\hbar} \qquad [15.63]$$

astfel încât

$$|\Psi(z, t = 1/(2\nu))|^2 = |\psi_d(z)|^2 \qquad [15.64]$$

iar atomul de azot se găseşte cel mai probabil la $t = 1/(2\nu)$ sub planul atomilor de hidrogen. Deoarece diferenţa de energie $\Delta E = h\nu \approx 9{,}84\times10^{-5}$ eV corespunde unei frecvenţe $\nu \approx 23\,800$ MHz, vedem că timpul necesar ca molecula NH_3 să se inverseze este $t = 1/(2\nu) \approx 2{,}1\times10^{-11}$ s.

Existenţa dubletelor energetice ale moleculei de amoniac a fost dedusă la început din analiza spectrelor de vibraţie-rotaţie în infraroşu şi a spectrelor de rotaţie pură. Cu toate acestea, pot avea loc şi tranziţii radiative între cele două stări ce formează un dublet, liniile corespunzătoare fiind în domeniul *microundelor*. În 1934, progresele făcute în tehnica radiofrecvenţelor le-a permis lui C.E. Cleeton şi N.H. Williams să observe direct un maxim în spectrul de absorbţie al moleculei de amoniac la lungimea de undă $\lambda \approx 1{,}25$ cm, corespunzătoare frecvenţei de inversie $\nu \approx 23\,800$ MHz a dubletului celui mai coborât. Experienţa lui Cleeton şi Williams a deschis câmpul *spectroscopiei de microunde*, iar în final a făcut posibilă dezvoltarea maserului cu amoniac de către C.H. Townes, J. Gordon şi H. Zeiger în 1954.

Inversia de populaţie

Molecula de amoniac are multe alte nivele, în afara dubletului pe care tocmai l-am discutat, dar acţiunea maser este realizată numai între aceste două nivele anume. Cuplajul necesar cu câmpul electromagnetic poate avea loc datorită faptului că molecula are un moment electric dipolar. În configuraţia "u" (sus), acest moment are mărimea D şi este orientat în sensul negativ al axei z, în timp ce configuraţia "d" (jos), are aceeaşi mărime dar de sens opus.

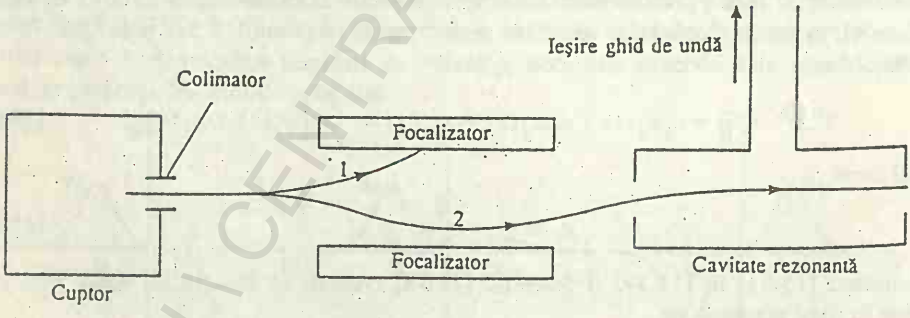


Fig.15.9 Maserul cu amoniac. Moleculele produse de cuptor sunt colimate, selectate pe nivelul 2 de către câmpul neomogen de focalizare şi trecute apoi prin cavitatea maserului. Întregul aparat este plasat într-o incintă vidată.

Deoarece energia de separare a nivelelor este atât de mică o populaţie normală la echilibru termic conţine un număr aproape egal de molecule de amoniac în fiecare din stările energetice proprii notate E_1 şi E_2. Totuşi, trecând un fascicul molecular de amoniac printr-un câmp electric neomogen (v. fig.15.9) se poate obţine o separare a moleculelor de

pe cele două nivele aşa precum într-un magnet Stern-Gerlach se realizează o separare între nivelele cu diferite componente ale dipolului magnetic. Pentru a vedea acest lucru, să considerăm un câmp electric static de mărime $\mathscr{E}$ şi orientat în sensul pozitiv al axei z. Deşi acest câmp nu este uniform la scară macroscopică, îl putem considera uniform pe distanţe de ordinul moleculei. Energia suplimentară în configuraţia ψ_u este $D\mathscr{E}$ iar în configuraţia ψ_d este $-D\mathscr{E}$. Această interacţie adiţională de abia dacă modifică energiile proprii ale nivelelor E_1 şi E_2. Folosind rezultatul [8.129] şi presupunând că $\Delta E \gg (D\mathscr{E})^2$, găsim că nivelele de energie perturbate sunt

$$E_1' = E_1 - (D\mathscr{E})^2 / \Delta E \qquad [15.65a]$$

$$E_2' = E_2 + (D\mathscr{E})^2 / \Delta E. \qquad [15.65b]$$

Forţa exercitată asupra moleculei în direcţia z, F_z, depinde de starea în care se află molecula, deoarece

$$(F_z)_{1,2} = -\frac{\partial}{\partial z}(E_{1,2}') = \pm 2\left(\frac{D^2}{\Delta E}\right)\mathscr{E}\left(\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial z}\right). \qquad [15.66]$$

Într-un câmp uniform forţa se anulează, dar într-un câmp neomogen cu $\partial\mathscr{E} / \partial z > 0$, moleculele de pe nivelul 1 vor fi deviate în sensul z pozitiv, iar cele de pe nivelul *2* în sensul z negativ.

După ce s-a obţinut o populaţie în întregime în starea de energie mai mare E_2, acţiunea maser are loc prin emisia stimulată a tranziţiei de pe nivelul 2 pe nivelul 1, care este întărită prin trecerea fasciculului printr-o cavitate acordată pe frecvenţa cerută. Tocmai această metodă a fost folosită în 1954 de C.H. Townes *et al.* pentru a obţine pentru prima dată o inversie de populaţie .

Laseri

Acum vom descrie foarte pe scurt alte modalităţi de producere a inversiei de populaţie, care se poate folosi pentru a obţine efect laser. În primul caz, ne ocupăm de un sistem cu trei nivele (v. fig.15.10), astfel încât $E_1 < E_2 < E_3$ cu o tranziţie rapidă între nivelele 3 şi 2 şi o tranziţie lentă între nivelele 2 şi 1. Radiaţia incidentă cu pulsaţia $\omega_{31} = (E_3 - E_1)/\hbar$ se foloseşte pentru a aduce cât mai mulţi atomi cu putinţă de pe nivelul 1 pe nivelul 3; acest procedeu se numeşte "pompaj". Dacă de pe nivelul 3 se trece repede pe nivelul 2 se poate obţine o inversie de populaţie între nivelele 2 şi 1. De remarcat că nu se poate obţine o inversie de populaţie între nivelele 3 şi 1, deoarece numărul N_3 de atomi de pe nivelul 3 egalează numărul N_1 de atomi de pe nivelul 1, absorbţia este compensată de emisia stimulată. Laserul cu rubin constituie un exemplu de astfel de laser cu trei nivele. Rubinul este o alumină cristalizată (Al_2O_3) care conţine ioni Cr^{3+}. Aceşti ioni de Cr^{3+} sunt excitaţi de lumina verde (λ = 5500 Å) pe un număr de nivele foarte apropiate. Interacţia cu reţeaua cristalină dezexcită aceste nivele prin procese neradiative pe nivelul 2 metastabil, care are un timp de viaţă deosebit de lung, de ordinul a 10^{-3} s. Se poate obţine efect laser între nivele 2 şi 1, rezultând o lumină roşie (λ = 6943 Å).

Cu excepţia unor cazuri speciale, cum ar fi rubinul, este dificil de a produce o inversie de populaţie între starea fundamentală şi o stare excitată, deoarece, la început aproape toţi atomii vor fi în starea fundamentală, şi trebuie să aducem mai mult de jumătate din atomi pe nivelul 2 înainte de a realiza inversia de populaţie. O cale mai simplă este de a folosi un sistem cu patru nivele (v. fig.15.11) cu $E_1 < E_2 < E_3 < E_4$, şi de a încerca să se creeze o inversie de populaţie între cele două nivele exictate E_2 şi E_3.

Forţa exercitată asupra moleculei în direcţia z, F_z, depinde de starea în care se află molecula, deoarece

$$(F_z)_{1,2} = -\frac{\partial}{\partial z}(E'_{1,2}) = \pm 2\left(\frac{D^2}{\Delta E}\right)\mathscr{E}\left(\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial z}\right). \qquad [15.66]$$

Într-un câmp uniform forţa se anulează, dar într-un câmp neomogen cu $\partial\mathscr{E}/\partial z > 0$, moleculele de pe nivelul 1 vor fi deviate în sensul z pozitiv, iar cele de pe nivelul 2 în sensul z negativ.

După ce s-a obţinut o populaţie în întregime în starea de energie mai mare E_2, acţiunea maser are loc prin emisia stimulată a tranziţiei de pe nivelul 2 pe nivelul 1, care este întărită prin trecerea fasciculului printr-o cavitate acordată pe frecvenţa cerută. Tocmai această metodă a fost folosită în 1954 de C.H. Townes *et al.* pentru a obţine pentru prima dată o inversie de populaţie .

Laseri

Acum vom descrie foarte pe scurt alte modalităţi de producere a inversiei de populaţie, care se poate folosi pentru a obţine efect laser. În primul caz, ne ocupăm de un sistem cu trei nivele (v. fig.15.10), astfel încât $E_1 < E_2 < E_3$ cu o tranziţie rapidă între nivelele 3 şi 2 şi o tranziţie lentă între nivelele 2 şi 1. Radiaţia incidentă cu pulsaţia $\omega_{31} = (E_3 - E_1)/\hbar$ se foloseşte pentru a aduce cât mai mulţi atomi cu putinţă de pe nivelul 1 pe nivelul 3; acest procedeu se numeşte "pompaj". Dacă de pe nivelul 3 se trece repede pe nivelul 2 se poate obţine o inversie de populaţie între nivelele 2 şi 1. De remarcat că nu se poate obţine o inversie de populaţie între nivelele 3 şi 1, deoarece numărul N_3 de atomi de pe nivelul 3 egalează numărul N_1 de atomi de pe nivelul 1, absorbţia este compensată de emisia stimulată. Laserul cu rubin constituie un exemplu de astfel de laser cu trei nivele. Rubinul este o alumină cristalizată (Al_2O_3) care conţine ioni Cr^{3+}. Aceşti ioni de Cr^{3+} sunt excitaţi de lumina verde (λ = 5500 Å) pe un număr de nivele foarte apropiate. Interacţia cu reţeaua cristalină dezexcită aceste nivele prin procese neradiative pe nivelul 2 metastabil, care are un timp de viaţă deosebit de lung, de ordinul a 10^{-3} s. Se poate obţine efect laser între nivele 2 şi 1, rezultând o lumină roşie (λ = 6943 Å).

Cu excepţia unor cazuri speciale, cum ar fi rubinul, este dificil de a produce o inversie de populaţie între starea fundamentală şi o stare excitată, deoarece, la început aproape toţi atomii vor fi în starea fundamentală, şi trebuie să aducem mai mult de jumătate din atomi pe nivelul 2 înainte de a realiza inversia de populaţie. O cale mai simplă este de a folosi un sistem cu patru nivele (v. fig.15.11) cu $E_1 < E_2 < E_3 < E_4$, şi de a încerca să se creeze o inversie de populaţie între cele două nivele excitate E_2 şi E_3.

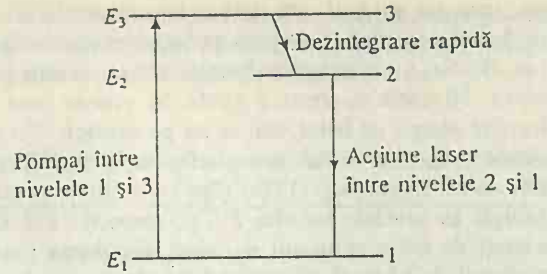


Fig.15.10 Laserul cu trei nivele

Pornim aproape cu toţi atomii în starea fundamentală 1. Se alege nivelul 4 astfel încât să existe o tranziţie rapidă pe nivelul 3, iar pompajul dintre nivelele 1 şi 4 produce atunci rapid o inversie de populaţie între nivelele 2 şi 3. Pe măsură ce nivelul 2 începe să fie populat prin emisia stimulată cu pulsaţia $\omega_{32} = (E_3 - E_2)/\hbar$, inversia de populaţie va descreşte. Pentru a minimaliza acest fapt, se alege nivelul 2 astfel încât să existe o tranziţie rapidă către starea fundamentală.

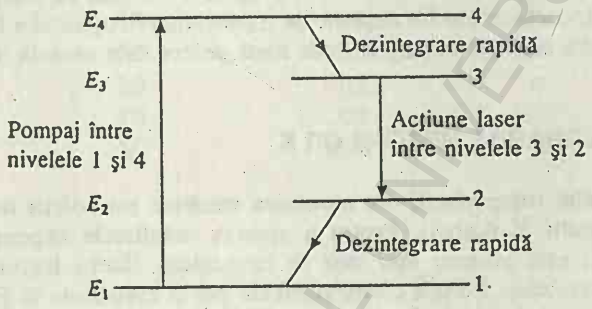


Fig.15.11 Laserul cu patru nivele.

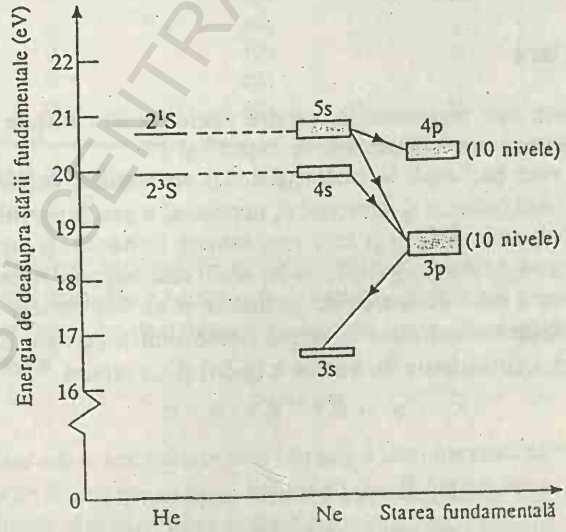


Fig.15.12 Nivelele energetice ale laserului cu He-Ne. Aici configuraţia neonului este $(1s)^2$, $(2s)^2$, $(2p)^5$ (nl), fiecare configuraţie dând naştere unui număr de nivele în zona umbrită.

FCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Un laser cu gaz constituie un exemplu de sistem cu mai multe nivele, ce se poate pompa mai uşor prin descărcare electrică decât prin radiaţie incidentă. Un exemplu important îl constituie laserul cu He-Ne, unde materialul activ este un amestec din gazele heliu şi neon la presiune redusă. Nivelele energetice avute în vedere sunt arătate în fig.15.12. Într-o descărcare electrică atomii de heliu sunt aduşi pe nivelele 2^1S şi 2^3S care sunt metastabile. Starea fundamentală a neonului are configuraţia $(1s)^2(2s)^2(2p)^6$, iar stările excitate cele mai coborâte au configuraţia $(1s)^2(2s)^2(2p)^5(nl)$. Dintre acestea, stările $nl = 4s$ şi $nl = 5s$ coincid ca energie cu nivelele heliului 2^3S şi, respectiv 1^1S. Ca rezultat al ciocnirilor dintre atomii excitaţi de heliu şi atomii de neon din starea fundamentală există o mare probabilitate ca atomii de neon să fie excitaţi pe aceste nivele, atomii de heliu revenind pe starea fundamentală. Regulile de selecţie permit tranziţii la nivele mai joase 3p şi 4p ale neonului. În plus, timpii de viaţă ai nivelelor 4s şi 5s ale neonului sunt de ordinul lui 10^{-7}s, care sunt aproximativ de zece ori mai mari decât timpii de viaţă ai nivelelor 3p şi 4p. Amestecul He-Ne formează un sistem "dublu" de patru nivele, care poate prezenta efect laser între nivelul 4s sau 5s şi nivelul 3p sau între nivelul 5s şi nivelul 4p. Fiecare dintre nivelele neonului constă din câteva subnivele şi, dintre multiplele tranziţii posibile, cele mai intense sunt: (*a*) între nivelele 5s şi 4p la $\lambda = 33900$ Å; (*b*) între nivelele 5s şi 3p la $\lambda = 6330$ Å; şi (*c*) între nivelele 4s şi 3p la $\lambda = 11500$ Å. Lungimea de undă a luminii generată într-un laser He-Ne depinde de reflectivitatea oglinzilor între care este plasat gazul. Vor apărea oscilaţii la lungimile de undă pentru care această reflectivitate este maximă.

15.4. DEZINTEGRAREA MEZONILOR K

O vie ilustrare a principiului suprapunerii din mecanica cuantică este oferit de studiul dezintegrării mezonilor neutri K (kaoni). Pentru a aprecia rezultatele experimentelor dezintegrării mezonilor K, este necesar mai întîi să cunoaştem câteva lucruri despre interacţiile particulelor elementare. Forţele dintre particule pot fi clasificate în forţe tari, slabe, electromagnetice şi gravitaţionale. În cazul de faţă vom avea de a face doar cu interacţii tari şi slabe.

Interacţia tare

Interacţia tare este responsabilă, printre altele, pentru forţele de legătură ale nucleelor atomice pe care le-am întâlnit deja în Cap. 10 şi 13.

Particulele care participă la interacţiile tari se numesc *hadroni*. Există două tipuri de hadroni: *barionii* (cum ar fi protonul p, neutronul n sau hiperonii Σ, Ξ), care au un spin impar semiîntreg (1/2, 3/2,...) şi sunt prin urmare fermioni, şi *mezonii* (cum ar fi mezonii π şi K), care au spinul întreg (0, 1,...) şi, deci, sunt bozoni. Aceste interacţii tari sunt responsabile pentru o serie de reacţii de producere şi de împrăştiere dintre nucleoni, hiperoni, mezoni şi stările lor excitate. Exemple tipice sunt hiperonul Σ şi mezonul K, care pot fi produşi în ciocnirea dintre un mezon π (pion) şi un proton

$$\pi^- + p \rightarrow \overline{\Sigma}^+ + K^+ \qquad [15.67]$$

Un alt exemplu de reacţie datorată interacţiei tari este producerea a doi mezoni π şi a unui hiperon Λ^0 în ciocnirea unui mezon K^- cu un proton

$$K^- + p \rightarrow \Lambda^0 + \pi^+ + \pi^- . \qquad [15.68]$$

Asemenea reacţii tari conservă sarcina, energia, impulsul şi momentul cinetic. Masele de repaus şi alte caracteristici ale cătorva particule elementare din mulţimea celor care au fost descoperite sunt prezentate în Tabelul 15.1.

Tabelul 15.1 Particule care interacţionează tare (stările fundamentale)

Particula	*Spinul* (*în unităţi* $\hbar$)	*Masa* (*în unităţi* MeV / c^2) *	*Numere cuantice tip sarcină* (*vezi textul*)		
			Q / |e|	*B*	*Y*
Nucleoni					
p	1/2	938,2	1	1	1
n	1/2	939,6	0	1	1
Hiperoni					
Λ	1/2	1116	0	1	0
Σ^+	1/2	1189	1	1	0
Σ^0	1/2	1192	0	1	0
Σ^-	1/2	1197	−1	1	0
Ξ^0	1/2	1315	0	1	−1
Ξ^-	1/2	1321	−1	1	−1
Ω^-	3/2	1673	−1	1	−2
Mezoni					
π^+	0	139,6	1	0	0
π^0	0	135,0	0	0	0
π^-	0	139,6	−1	0	0
η^0	0	549	0	0	0
K^+	0	494	1	0	1
K^0	0	498	0	0	1
K^-	0	494	−1	0	−1
$\bar{K}^0$	0	498	0	0	−1

* $1\ \text{MeV}/c^2 = 1{,}78268 \times 10^{-30}$ kg.

Când în urma unei reacţii se formează stări excitate, acestea se pot dezintegra rapid prin interacţii tari. De exemplu, în interacţia dintre doi protoni se poate forma o particulă Δ^{++} care, apoi, se dezintegrează, după un timp de viaţă de cca 10^{-23} s, într-un proton şi un mezon π^+

$$\begin{array}{l} p + p \rightarrow \Delta^{++} + n \\ \qquad\quad \lfloor\!\rightarrow p + \pi^+. \end{array} \qquad [15.69]$$

Studiul reacţiilor de foarte multe tipuri arată că sunt satisfăcute anumite reguli de selecţie, care pot fi exprimate prin atribuirea a două numere cuantice suplimentare fiecărui tip de particulă. Aceste numere cuantice sunt asemănătoare sarcinii electrice, suma lor algebrică conservându-se în orice interacţie tare. Primul dintre aceste numere cuantice este numărul

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

barionic, B, care este +1 pentru nucleoni şi hiperoni (şi stările lor excitate) şi zero pentru mezoni. Al doilea este hipersarcina, Y, care este +1 pentru un nucleon, mezonii K^+ şi K^0, şi zero pentru hiperonii Λ şi Σ precum şi pentru mezonii π şi η^0. Alte atribuiri sunt incluse în Tabelul 15.1.

S-a descoperit că pentru fiecare tip de particulă există un alt tip de particulă cu aceeaşi masă şi spin, dar cu sarcina Q, hipersarcina Y şi numărul barionic B de semn *opus*. Acest al doilea tip de particulă se numeşte *antiparticulă* a primului tip. De exemplu, antiprotonul $\overline{p}$ ($Q = -e$, $Y = B = -1$) este antiparticula protonului, iar antineutronul $\overline{n}$ ($Q = 0$, $Y = B = -1$) este antiparticula neutronului. În interacţiile tari, rata de tranziţie pentru o reacţie dată dintre particule este exact aceeaşi cu aceea pentru reacţia dintre antiparticulele corespunzătoare. De pildă, rata de tranziţie pentru împrăştierea elastică a neutronilor pe protoni este aceeaşi (la aceeaşi energie) cu aceea pentru împrăştierea elastică a antineutronilor pe antiprotoni, în timp ce rata de tranziţie pentru reacţia descrisă de ecuaţia [15.67] este aceeaşi cu aceea pentru reacţia

$$\pi^- + \overline{p} \rightarrow \overline{\Sigma}^- + K^- \qquad [15.70]$$

unde bara de deasupra literei desemnează antiparticula. (De notat că π^-, antiparticula lui π^+, se scrie fără bară; similar în cazul lui K^-). Datorită acestei simetrii dintre particule şi antiparticule, este utilă introducerea unui operator $\mathscr{C}$, numit *operator conjugare de sarcină*, care converteşte funcţia de undă a unei particule de impuls $\mathbf{p}$ în funcţia de undă a antiparticulei corespunzătoare, de acelaşi impuls. În acelaşi mod, când $\mathscr{C}$ acţionează asupra funcţiei de undă a unei antiparticule de impuls $\mathbf{p}$, rezultă funcţia corespunzătoare particulei de acelaşi impuls $\mathbf{p}$. Dacă A desemnează o particulă, iar $\overline{A}$ antiparticula corespunzătoare, atunci

$$\mathscr{C}\,|A,\mathbf{p}\rangle = \eta_c\,|\overline{A},\mathbf{p}\rangle \qquad \mathscr{C}\,|\overline{A},\mathbf{p}\rangle = \eta_c\,|A,\mathbf{p}\rangle \qquad [15.71]$$

unde η_c este un factor de fază. Evident, $\mathscr{C}^2 = I$, deoarece aplicând $\mathscr{C}$ de două ori se revine la situaţia iniţială. Considerând η_c real, avem $\eta_c = \pm 1$. Parametrul η_c se numeşte *paritatea intrinsecă a conjugării de sarcină*. Prin convenţie, vom lua $\eta_c = -1$ pentru mezonii K, astfel încât (suprimându-l pe $\mathbf{p}$) pentru mezonii neutri K

$$\mathscr{C}\,|K^0\rangle = -|\overline{K}^0\rangle, \qquad \mathscr{C}\,|\overline{K}^0\rangle = -|K^0\rangle \qquad [15.72]$$

În cazul pionilor încărcaţi π^+ şi π^-, η_c este ales, de asemenea, prin convenţie, ca fiind egal cu -1, astfel încât

$$\mathscr{C}\,|\pi^+\rangle = -|\pi^-\rangle, \qquad \mathscr{C}\,|\pi^-\rangle = -|\pi^+\rangle. \qquad [15.73]$$

Pe de altă parte, deoarece mezonul π^0 este propria sa antiparticulă, adică $|\overline{\pi}^0\rangle \equiv |\pi^0\rangle$, avem

$$\mathscr{C}\,|\pi^0\rangle = |\pi^0\rangle. \qquad [15.74]$$

Simetria dintre interacţiile tari implicând particule şi antiparticule poate fi exprimată prin condiţia ca operatorul să comute cu hamiltonianul interacţiei tari H_s

$$[H_s, \mathscr{C}] = 0. \qquad [15.75]$$

În discuţia noastră vom avea nevoie şi de o altă proprietate a particulelor. Se poate arăta că fiecărei particule i se poate asocia *o paritate intrinsecă* într-o astfel de manieră, încât o particulă şi antiparticula corespunzătoare să aibă paritate intrinsecă opusă pentru fermioni

şi aceeaşi paritate intrinsecă pentru bozoni. Astfel, dacă $\mathscr{P}$ este operatorul paritate şi A este o particulă (sau anti-particulă) de impuls p, atunci

$$\mathscr{P}|A,\mathbf{p}\rangle = \eta_c |A,-\mathbf{p}\rangle, \qquad [15.76]$$

unde η_p, paritatea intrinsecă, se alege ca fiind egală cu +1 pentru particulele fermioni p, n, Λ, ..., şi −1 pentru antiparticulele fermioni $\overline{p}, \overline{n}, \overline{\Lambda}$, ... S-a determinat că paritatea mezonilor π este $\eta_p = -1$, iar paritatea mezonilor K şi a mezonilor $\overline{K}$ este, de asemenea, egală cu −1. Astfel, pentru mezonii K^0 şi $\overline{K}^0$, avem în final

$$\mathscr{P}|K^0\rangle = -|K^0\rangle, \qquad \mathscr{P}|\overline{K}^0\rangle = -|\overline{K}^0\rangle \qquad [15.77]$$

Interacţiile slabe

O serie de dezintegrări de particule elementare apar cu rate de tranziţie extrem de mici in comparaţie cu cele asociate interacţiilor nucleare tari deja discutate. Aceste dezintegrări se datorează interacţiei *slabe*. Primele procese slabe investigate au fost dezintegrarea beta a nucleelor, care are loc prin dezintegrarea neutronului

$$n \rightarrow p + e^- + \overline{\nu}_e \qquad [15.78]$$

unde $\overline{\nu}_e$ denotă un antineutrino electronic. Pot avea loc şi dezintegrări în stări finale conţinând numai hadroni, cum ar fi de exemplu

$$\Lambda^0 \rightarrow p + \pi^- . \qquad [15.79]$$

Acest proces are loc cu un timp de viaţă de 10^{-10} s şi poate contrasta cu dezintegrarea rezonantă mult mai rapidă a lui Δ^{++}, $\Delta^{++} \rightarrow p + \pi^+$ (v. [15.69]), care are loc cu un timp de viaţă de 10^{-23} s. Există, evident, o distincţie calitativă utilă între interacţiile tari şi slabe, cu toate că la un nivel mai adânc este de presupus că toate interacţiile sunt corelate, în acelaşi sens în care electricitatea şi magnetismul sunt legate prin teoria electromagnetică a lui Maxwell. O unificare satisfăcătoare a interacţiei nucleare slabe cu electromagnetismul a fost deja obţinută prin modelul "standard" al lui S. Weinberg şi A. Salam (vezi, de exemplu, textul lui Haizen şi Martin (1984)), iar cercetările actuale se concentrează în obţinerea unei unificări mai largi cu interacţiile tari şi cu gravitaţia.

În dezintegrările slabe, atât sarcina, cât şi numărul barionic se conservă, dar hipersarcina nu. De exemplu, hiperonul Λ^0 ($Y = 0$) se dezintegrează într-un proton ($Y = 1$) şi un mezon π^- ($Y = 0$) (vezi [15.79]), astfel încât hipersarcina Y creşte cu o unitate în timpul reacţiei. În mod similar, Y descreşte cu o unitate în dezintegrarea K^+

$$K^+ \rightarrow \pi^0 + \mu^+ + \overline{\nu}_\mu \qquad [5.80]$$

unde π^0 este un mezon π neutru, μ^+ este un muon încărcat pozitiv, iar $\overline{\nu}_\mu$ este un antineutrino muonic. Operatorii conjugare de sarcină $\mathscr{C}$ şi paritate $\mathscr{P}$ nu comută în acelaşi timp cu hamiltonianul slab H_w

$$[\mathscr{C}, H_w] \neq 0, \qquad [\mathscr{P}, H_w] \neq 0. \qquad [15.81]$$

Cu toate acestea, s-a observat că operatorul produs $\mathscr{C}\mathscr{P}$ *comută* cu H_w cu un grad de aproximaţie foarte înalt (chiar dacă nu exact), acest lucru având consecinţe deosebite pentru analiza noastră asupra dezintegrării K^0 şi $\overline{K}^0$.

Producerea şi dezintegrarea mezonilor K^0

Avem, acum, toate cele necesare pentru a analiza experienţele de producere şi dezintegrare a mezonilor neutri K. Atâta timp cât se consideră interacţiile tari, particulele K^0 şi $\overline{K}^0$ sunt distincte, fiind discernabile prin valorile diferite ale hipersarcinii; $Y = 1$ pentru K^0 şi $Y = -1$ pentru $\overline{K}^0$. De exemplu, în interacţia tare dintre un mezon π^- şi un proton se produce un mezon K^0 prin reacţia

$$\pi^- + p \rightarrow \Lambda^0 + K^0. \qquad [15.82]$$

În ambele stări, iniţială şi finală, hipersarcina totală este $Y = 1$. Analog, în reacţia corespunzătoare dintre un mezon π^+ şi un antiproton, se produce mezonul $\overline{K}^0$, hipersarcina totală fiind $Y = -1$

$$\pi^+ + \overline{p} \rightarrow \overline{\Lambda}^0 + \overline{K}^0. \qquad [15.83]$$

Dacă existau numai interacţii tari, mezonii K^0 şi $\overline{K}^0$ ar fi avut exact aceeaşi masă şi ar fi stabili. Oricum, deoarece interacţia slabă nu conservă hipersarcina, funcţiile de undă $|K^0\rangle$ şi $|\overline{K}^0\rangle$ sunt cuplate, iar particule K^0, $\overline{K}^0$, nu sunt stări proprii energetice ale hamiltonianului total (tare şi slab). În fapt, funcţiile de undă ale particulelor K^0 şi $\overline{K}^0$ sunt combinaţii liniare ale funcţiilor de undă ale particulelor "observate": kaonii cu viaţă scurtă şi lungă, K_S^0 şi K_L^0, care sunt identificaţi şi distinşi prin modurile diferite (slabe) de dezintegrare. Particula K_S^0, cu un timp de viaţă $\tau^1 \cong 10^{-10}$ s, se descompune în doi mezoni π, iar cea mai importantă dezintegrare slabă a particulei K_L^0 este în trei mezoni π cu timpul de viaţă $\tau_2 \cong 6\times10^{-8}$ s. Deoarece ambele particule K^0 şi $\overline{K}^0$ create în reacţiile de interacţie tare [15.82] şi [15.83] se află în stări care sunt suprapuneri ale stărilor reprezentând particulele K_S^0 şi K_L^0, după creere se observă ambele moduri de dezintegrare, în doi şi în trei mezoni.

Aşa cum s-a menţionat mai devreme, hamiltonianul interacţiei slabe H_w comută cu un grad înalt de aproximaţie cu operatorul $\mathscr{CP}$. De aceea, este util ca într-o primă aproximaţie să formulăm problema în funcţie de stările proprii $|K_1^0\rangle$ şi $|K_2^0\rangle$ ale produsului $\mathscr{CP}$. Din [15.72] şi [15.77] se verifică direct că

$$|K_1^0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|K^0\rangle + |\overline{K}^0\rangle\right) \qquad [15.84a]$$

$$|K_2^0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|K^0\rangle - |\overline{K}^0\rangle\right) \qquad [15.84b]$$

reprezintă asemenea stări proprii, cu

$$\mathscr{CP}|K_1^0\rangle = |K_1^0\rangle, \qquad \mathscr{CP}|K_2^0\rangle = -|K_2^0\rangle. \qquad [15.85]$$

Transformarea [15.84] fiind unitară, este uşor de inversat, obţinându-se

$$|K^0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|K_1^0\rangle + |K_2^0\rangle\right) \qquad [15.86a]$$

$$|\overline{K}^0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|K_1^0\rangle - |K_2^0\rangle\right). \qquad [15.86b]$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Aceste ecuaţii arată că stările $|K^0\rangle$ sau $|\overline{K}^0\rangle$ create în interacţii tari sunt amestecuri egale ale stărilor $|K_1^0\rangle$ şi $|K_2^0\rangle$, mult mai adecvate pentru descrierea dezintegrărilor slabe.

Deoarece spinul mezonului K este zero, dacă acesta se dezintegrează în starea de doi pioni, atunci momentul cinetic orbital al acelei stări trebuie să fie, de asemenea, zero, deoarece pionul are spinul zero. O stare de doi pioni de moment cinetic orbital zero este evident o stare proprie a lui $\mathscr{CP}$ aparţinând valorii proprii 1, iar aceasta înseamnă că particula K_2^0 nu se poate dezintegra în doi pioni (v.[15.85]). Starea de trei pioni $\pi^+\pi^-\pi^0$ poate fi printre stările proprii ale lui $\mathscr{CP}$ cu valorea proprie 1 sau -1, în funcţie de momentele cinetice orbitale relative, care, cu toate acestea, trebuie să fie consistente cu un moment cinetic orbital *total* nul. În consecinţă, ambele particule K_1^0 şi K_2^0 pot efectua tranziţii la trei pioni cu conservarea $\mathscr{CP}$.

Deoarece particulele se dezintegrează cu viteze diferite, cu timpi de viaţă τ_1 şi respectiv, τ_2, după un timp t scurs de la momentul creerii, funcţiile de undă [15.86] devin

$$|\Psi_{\pm}(t)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left\{|K_1^0\rangle \exp\left[-iE_1 t/\hbar - t/2\tau_1\right] \pm \right.$$
$$\left. \pm\ |K_2^0\rangle \exp\left[-iE_2 t/\hbar - t/2\tau_2\right]\right\} \qquad [15.87a]$$

unde

$$|\Psi_+(t=0)\rangle = |K^0\rangle, \qquad |\Psi_-(t=0)\rangle = |\overline{K}^0\rangle. \qquad [15.87b]$$

În sistemul de referinţă în care particulele sunt în repaus $E_1 = M_1c^2$ şi $E_2 = M_2c^2$, M_1 şi M_2 fiind masele mezonilor K_1^0 şi K_2^0. Deoarece sunt implicate doar interacţiile slabe, ambele M_1 şi M_2 sunt extrem de apropiate de masa M_K a particulei K^0 (sau $\overline{K}^0$), iar $M_1 - M_2 \ll M_K$.

Dat fiind faptul că $\tau_2 \gg \tau_1$, observăm din [5.87] că după timpul $t \gg \tau_1$, funcţiile de undă $|\Psi_{\pm}(t)\rangle$ sunt compuse în întregime din componente $|K_2^0\rangle$. Această predicţie poate fi testată experimental, deoarece observăm din [5.84] că funcţia de unda $|K_2^0\rangle$ este un amestec egal de funcţii de undă $|K^0\rangle$ şi $|\overline{K}^0\rangle$. Aceasta înseamnă că, dacă pornim de la reacţia [5.82] care produce o stare pură $|K^0\rangle$, după trecerea unui timp vom obţine un amestec de stări $|K^0\rangle$ şi $|\overline{K}^0\rangle$. Cum particula $\overline{K}^0$ are hipersarcina $Y = -1$, aceasta poate produce hiperoni Λ^0 şi Σ prin reacţiile

$$\begin{aligned} \overline{K}^0 + p &\rightarrow \Lambda^0 + \pi^+ \\ &\rightarrow \Sigma^+ + \pi^0 \\ &\rightarrow \Sigma^0 + \pi^+ \end{aligned} \qquad [15.88]$$

şi interacţiile lor pot fi observate. Astfel de experienţe pot furniza, de asemenea, o valoare pentru mica diferenţă de masă $M_1 - M_2$, care este de aproximativ 10^{-14} din masa mezonului K^0.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Dacă interacţia slabă ar fi invariantă la operaţia $\mathscr{CP}$, atunci am avea $|K_L^0\rangle = |K_S^0\rangle$, iar dezintegrarea

$$K_L^0 \to \pi' + \pi \qquad [15.89]$$

ar fi absolut interzisă. Cu toate acestea, în 1964 a fost efectuat un experiment de către J.H.Christenson, J.W.Cronin, V.L.Fitch şi R.Turlay în urma căruia s-a găsit că unele particule K_L^0 se dezintegrează în doi pioni cu o rată de despicare de cca 2×10^{-3}. Aceasta înseamnă

$$\frac{W_2}{W_T} = (0{,}2 \pm 0{,}04) \times 10^{-2} \qquad [15.90]$$

unde W_2 este rata de dezintegrare corespunzătoare reacţiei [5.89], iar W_T este rata de dezintegrare totală a particulei K_L^0.

Există două posibilităţi (nu sunt exclusive):

1. Stările $|K_L^0\rangle$ şi $|K_S^0\rangle$ diferă de stările $|K_1^0\rangle$ şi $|K_2^0\rangle$, fiind acum suprapuneri ale acestora. Această violare este descrisă în mod obişnuit prin introducerea unui parametru ε:

$$|K_S^0\rangle = \frac{|K_1^0\rangle + \varepsilon|K_2^0\rangle}{(1+|\varepsilon|^2)^{1/2}} \qquad [15.91a]$$

$$|K_L^0\rangle = \frac{|K_2^0\rangle + \varepsilon|K_1^0\rangle}{(1+|\varepsilon|^2)^{1/2}} \qquad [15.91b]$$

2. Starea $|K_2^0\rangle$ se poate dezintegra ea însăşi în 2π. Această violare a $\mathscr{CP}$ este măsurată în mod tradiţional printr-un parametru ε'.

Care dintre aceste două posibilităţi se realizează este o chestiune de experiment, deoarece ele pot fi distinse prin raportul dezintegrărilor $\pi^+\pi^-$ şi $\pi^0\pi^0$. S-a găsit că $|\varepsilon'/\varepsilon| < 10^{-2}$, aşa încât parametrul ε este în fapt măsurat direct prin [15.90].

Existenţa acestei interacţii care violează $\mathscr{CP}$ înseamnă că analiza pe care noi am prezentat-o despre dezintegrarea fasciculului de mezoni neutri K nu este complet exactă. Cu toate acestea, analiza dezintegrării unui fascicul de mezoni K în componentele sale K_S^0, K_L^0 este similară celei discutate mai sus şi nu va fi dată aici.

După descoperirea violării $\mathscr{CP}$, s-au căutat alte procese de dezintegrare care să prezinte aceeaşi comportare (ceea ce este echivalent cu o lipsă a invarianţei la inversia temporală), dar până acum nu s-a mai găsit un alt caz evident.

15.5. POZITRONIUL ŞI CHARMONIUL

În această secţiune vom studia spectrele energetice a două sisteme simple de două corpuri cu structură similară. Primul, *positroniul*, este un sistem legat electron-pozitron, iar al doilea, *charmoniul*, este un sistem legat format dintr-un quark greu şi antiquarkul său.

BUCUREŞTI UNIVERSITY LIBRARY

Pozitroniul

Să considerăm mai întâi pozitroniul. În aproximaţia nerelativistă, hamiltonianul acestui sistem este un hamiltonian hidrogenoid

$$H = \frac{p^2}{2\mu} - \frac{e^2}{(4\pi\varepsilon_0) r} \qquad [15.92]$$

în care μ este masa redusă $\mu = m/2$, unde m este masa electronului. Nivelele energetice nerelativiste E_n ale pozitroniului sunt date, prin urmare, de [7.114], în care $Z = 1$ şi $\mu = m/2$, adică

$$E_n = -\frac{e^2}{(4\pi\varepsilon_0) a_0} \frac{1}{4n^2}, \qquad n = 1, 2, \ldots \qquad [15.93]$$

unde a_0 este raza Bohr [1.66]. Deci, potenţialul de ionizare al pozitroniului, în aproximaţia nerelativistă, este dat de expresia

$$I_p = \frac{e^2}{(4\pi\varepsilon_0) 4a_0} \cong 6{,}8\,\text{eV}. \qquad [15.94]$$

În conformitate cu [7.116], fiecare nivel energetic [5.93] este n^2 degenerat. De asemenea, dacă ţinem cont de faptul că atât electronul, cât şi pozitronul au spinul 1/2, această degenerare este multiplicată printr-un factor de patru şi, deci, devine egală cu $4n^2$.

Să notăm prin L momentul cinetic orbital (în sistemul centrului de masă) şi prin $\mathbf{S}_1$ şi $\mathbf{S}_2$ operatorii moment cinetic de spin al electronului şi, respectiv, al pozitronului. Operatorul de spin total este

$$\mathbf{S} = \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2 \qquad [15.95]$$

iar momentul cinetic total al sistemului positroniu este

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}. \qquad [15.96]$$

Din studiul nostru asupra momentului cinetic din Cap.6 ştim că valorile permise ale numărului cuantic al momentului cinetic orbital (pe care-l vom nota L) sunt $L = 0,1,2,\ldots$ Valorile permise ale numărului cuantic S al spinului total sunt $S = 0$ (corespunzător unui singlet) şi $S = 1$ (corespunzător unui triplet). În final, valorile permise ale numărului cuantic J al momentului cinetic total sunt $J = |L - S|, |L - S| + 1, \ldots, L + S$.

Hamiltonianul nerelativist [5.92] nu mai comută doar cu momentul cinetic total J, ci şi, separat, cu momentul cinetic orbital L şi cu momentul cinetic total de spin S. Prin urmare, nivelele energetice ale lui H pot fi indexate prin numerele cuantice L şi S, termenul aferent unor valori date ale L şi S fiind notat ^{2S+1}L, cu literele de cod S, P, D, ... corespunzând valorilor $L = 0,1,2,\ldots$.

Când se iau în calcul şi corecţiile relativiste, hamiltonianul sistemului pozitroniu nu mai comută cu L şi S, dar comută cu momentul cinetic total, J. Nivelele energetice [5.93] sunt, deci, uşor deplasate, iar un termen ^{2S+1}L se despică într-un număr de componente de *structură fină*, caracterizate prin valorile lui J şi scrise în notaţia Russel-Saunders sub forma $^{2S+1}L_J$. Evident, în absenţa câmpurilor externe, fiecare termen de structură fină $^{2S+1}L_J$ este degenerat de ordinul $(2J+1)$ în raport cu numărul cuantic magnetic M_J (unde $M_J\hbar$ sunt valorile operatorului J_z), valorile posibile ale lui M_J pentru un J dat fiind $M_J = -J, -J+1, \ldots, J$.

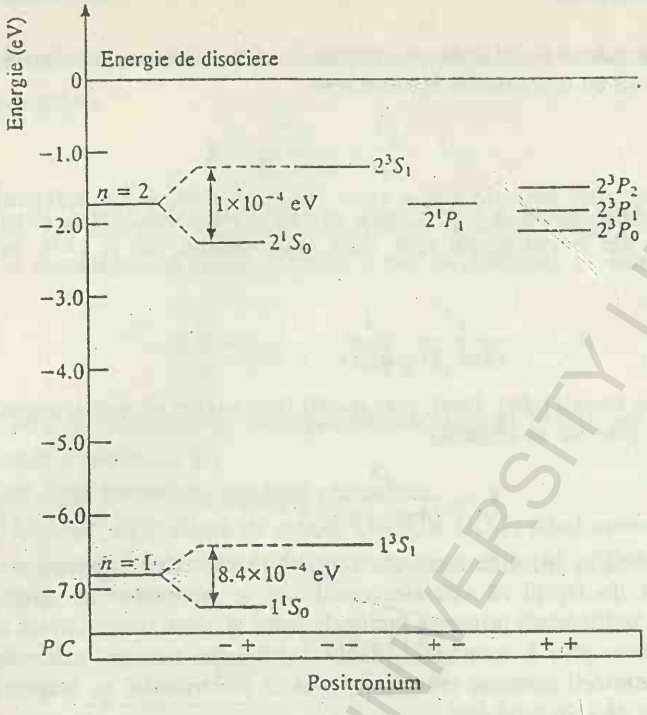


Fig.15.13 Structura fină pentru nivelele $n = 1$ şi $n = 2$ ale pozitroniului. Ordonata reprezintă energia nivelelor în eV. Despicarea energetică este extrem de mică, fiind de ordinul lui 10^{-3} eV pentru nivelul $n = 1$ şi 10^{-4} eV pentru nivelul $n = 2$; nu este prezentată la scară.

Nivelele energetice ale pozitroniului mai pot fi caracterizate prin două "numere cuantice bune" suplimentare, corespunzătoare operatorilor paritate şi, respectiv, conjugare de sarcină. Să conisderăm mai întâi operatorul *paritate* $\mathscr{P}$. Întrucât paritatea intrinsecă a unei perechi fermion-antifermion este (−1) (v. secţiunea 15.4), paritatea generală asociată numărului cuantic L al momentului cinetic orbital este $P = (-1)^{L+1}$. În plus, deoarece pozitroniul este compus dintr-o particulă (e^-) şi propria sa antiparticulă (e^+), stările sale sunt stări proprii ale *operatorului conjugare de sarcină* $\mathscr{C}$ introdus în secţiunea 15.4. Pentru a determina paritatea conjugării de sarcină $\mathscr{C}$ a unei stări a pozitroniului, putem considera electronul şi pozitronul ca fiind două stări ale aceleiaşi particule, discernabile prin semnul sarcinii. Întrucât această particulă este un fermion, acesta satisface principiul de excluziune Pauli, conform căruia, atunci când se schimbă doi fermioni identici, funcţia lor de undă îşi schimbă semnul. În cazul de faţă, pentru a schimba un electron cu un pozitron, noi trebuie să schimbăm (a) sarcinile particulelor ($\mathscr{C}$) şi (b) poziţiile şi spinii particulelor. Operaţia de schimb (b) introduce factorii $(-1)^L$ pentru partea spaţială şi $(-1)^{S+1}$ pentru partea spinorială, unde reamintim că funcţia de spin pentru singlet (corespunzătoare la $S = 0$) este antisimetrică, în timp ce funcţiile de spin pentru triplet (corespunzătoare la $S = 1$) sunt simetrice. Astfel, avem

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

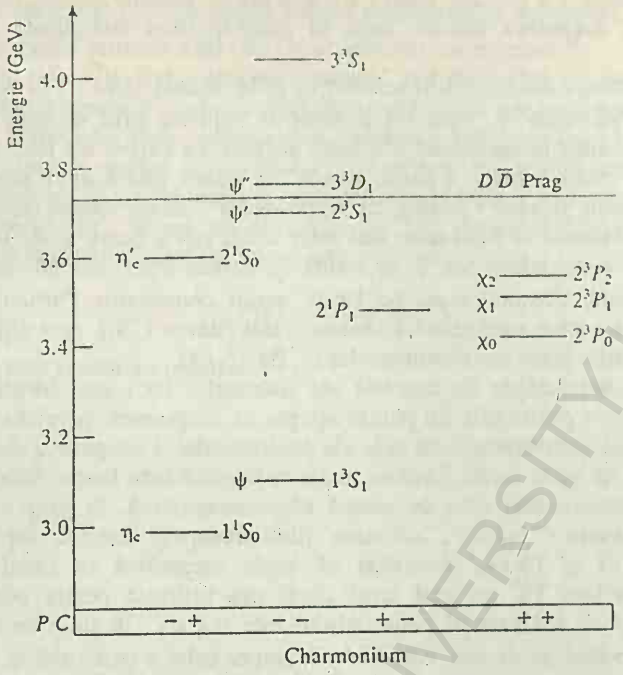


Fig.15.14 Nivelele energetice ale şarmoniului. Structura nivelelor energetice este similară cu cea a pozitroniului, dar despicarea nivelelor energetice este de ordinul sutelor de MeV. Nivelele corespund particulelor cunoscute ca mezonii ψ, η_c şi χ, aşa cum sunt prezentate în figură. Ordonata reprezintă energia totală E a nivelelor în GeV. Masele corespunzătoare ale particulelor sunt date de $M = E/c^2$. Stările de deasupra liniei se pot dezintegra în mezoni D şi $\overline{D}$ şi sunt doar semilegate.

$$(-1)^{L+S+1}C = -1 \qquad [15.97]$$

aşa încât

$$C = (-1)^{L+S} \qquad [15.98]$$

arătând că stările pozitroniului sunt stări proprii ale lui $\mathscr{C}$ cu valorile proprii $C = (-1)^{L+S}$. Ca rezultat, stările pozitroniului pot fi indexate prin numerele cuantice J, P şi C, scrise în mod obişnuit sub forma J^{PC}. Este interesant de observat că pentru fiecare combinaţie a lui J^{PC}, sunt permise numai câte o valoare a lui L şi S. Primele câteva nivele energetice ale pozitroniului sunt prezentate în fig.15.13, unde despicările de structură fină au fost exagerat mărite şi nu sunt la scară.

Charmoniul

În secţiunea 10.2 am văzut că diversitatea hadronilor poate fi explicată în cadrul unui model de quark. Conform acestui model, quark-urile se pot combina în două feluri şi pot forma hadroni: un sistem legat de trei quark-uri constituie un barion, în timp ce un quark şi un antiquark legaţi împreună formează un mezon. În forma originală a modelului de quark introdus în 1964 de Gell-Mann şi Zweig, existau trei "arome" ale quark-urilor notate prin 'u' (sus), 'd' (jos) şi 's' (straniu). Estimările energiilor pentru quark-urile u, d şi s arată că ele sunt comparabile cu energia de legătură a acestor

BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITY LIBRARY

quark-uri într-un hadron. Ca urmare, pentru a studia aceste sisteme trebuie făcute calcule relativiste complete; asemenea calcule sunt, în general, prea complicate pentru a fi practice.

Această situaţie s-a modificat sensibil în 1974, atunci când a fost descoperit un nou mezon, numit particula ψ, care nu a putut fi explicat prin modelul quark-ului "tradiţional" cu trei arome de quark-uri. Cu toate acestea, cu câţiva ani mai devreme se sugerase ideea că ar putea exista o a patra "aromă" de quark, quark-ul cu *farmec* c, care poartă un număr cuantic în plus - analog cu hipersarcina - numit *charm* (farmec). Masa quark-ului c a fost estimată ca fiind mult mai mare decât cea a quark-urilor u, d şi s, aşa încât un quark c şi antiquark-ul său $\bar{c}$ ar forma un sistem legat nerelativist ($c\bar{c}$). Prin analogie cu pozitroniul, sistemul legat ($c\bar{c}$) este numit *charmoniu*. Particula ψ a fost curând identificată ca o stare particulară a charmoniului (starea 1^3S_1), apoi alţi mezoni au fost identificaţi cu stările joase ale charmoniului (v. fig.15.14).

Deoarece proprietăţile de simetrie ale sistemului ($c\bar{c}$) sunt identice cu cele discutate mai sus pentru pozitroniu, ne putem aştepta ca diagramele nivelelor energetice ale charmoniului să fie asemănătoare cu cele ale pozitroniului. Comparaţia dintre figurile 15.14 şi 15.13 confirmă acest lucru. Evident, scala energetică este foarte diferită, deoarece forţa în cazul pozitroniului este de natură electromagnetică, în timp ce în cazul şarmoniului este forţa tare a "culorii", "culoarea" fiind presupusă "sarcina" interacţiei tari. Privind figurile 15.13 şi 15.14, observăm că scala energetică în cazul spectrului charmoniului este de cca. 10^8 ori mai largă decât cea utilizată pentru pozitroniu. În particular, potenţialul de ionizare al pozitroniului este 6,8 eV, în timp ce charmoniul devine semilegat la o energie de cca. 630 MeV deasupra celei a particulei ψ. Notăm, de asemenea, că despicările de "structură fină" sunt relativ mult mai mari în cazul charmoniului decât cele din cazul pozitroniului.

Tabelul 15.2 Sistemul de quark-uri, pentru care sunt prezentate aroma, masa şi sarcina electrică. Toate quark-urile au spinul 1/2, numărul barionic 1/3 şi există în trei "culori"

Aroma	*Simbolul*	*Masa aproximativă de repaus* (*în* MeV / c^2)	*Sarcina electrică* (*în unităţi e*)
up (sus)	u	310	2/3
down (jos)	d	310	−1/3
charm (farmec)	c	1500	2/3
strange (stranietate)	s	505	−1/3
top (vârf)	t	?	2/3
bottom (fund)	b	5000	−1/3

Descoperirea charmoniului a stimulat interesul pentru căutarea quark-urilor şi mai grele, cum ar fi quark-ul 'b' şi quark-ul "t" (v. Tabelul 15.2). Aceste quark-uri, împreună cu antiquark-urile lor, pot forma sisteme legate ($b\bar{b}$), ($t\bar{t}$)', similare cu charmoniul. Cuvântul *quarkoniu* se foloseşte, în prezent, pentru a desemna, în general, un sistem legat format dintr-un quark greu şi antiquark-ul său. Ar trebui subliniat faptul că, deoarece quark-urile b şi t sunt mai grele decât quark-ul c, aproximaţia nerelativistă ar

trebui să fie chiar mai corectă pentru studiul proprietăţilor sistemelor ($b\bar{b}$) şi ($t\bar{t}$). In 1977 au fost descoperite primele stări ($b\bar{b}$) şi identificate cu mezonii Y.

Proprietăţile forţei tari de "culoare" pot fi deduse din spectrul quarkoniului. Cromodinamica cuantică - echivalentul electrodinamicii cuantice pentru interacţiile tari - prezice că, la distanţe mici, potenţialul de interacţie între quark-uri trebuie să depindă de inversul distanţei r, analog potenţialului coulombian. Pe de altă parte, deoarece nu s-au observat quark-uri libere, la distanţe mari potenţialul trebuie să fie astfel încât quark-urile să fie "autocuplate", şi nu se pot decupla. Un potenţial fenomenologic cu aceste caracteristici la distanţe scurte şi lungi este

$$V(r) = -\frac{a}{r} + br \qquad [15.99]$$

unde a şi b sunt constante pozitive.

BCU IASI \ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

16 MĂSURARE ŞI INTERPRETARE

Cititorului îi va fi devenit evident faptul că mecanica cuantică este o teorie de mare succes. Acest lucru a fost ilustrat prin multe aplicaţii descrise în această carte. În fapt, mecanica cuantică nu a dat greş niciodată, deşi unele aplicaţii specifice pot depăşi propria noastră abilitate de calcul. Cu toate acestea, teoria cuantică prezintă trăsături care par stranii în comparaţie cu mecanica newtoniană clasică şi pe care unii fizicieni le-au găsit greu de acceptat. În acest capitol, vom discuta pe scurt unele dintre dificultăţile conceptuale şi experienţe proiectate pentru a le rezolva, oferind referinţe pentru studiu suplimentar.

16.1. VARIABILE ASCUNSE ?

Una dintre caracteristicile fundamentale ale teoriei cuantice este lipsa determinismului. Când se efectuează o singură măsurare a unei observabile A, rezultatul este una dintre valorile proprii a_n ale lui A. Cu toate acestea, dacă sistemul nu este într-o stare proprie a lui A, atunci este absolut imposibil de a prezice, în vreo măsurare particulară, care dintre valorile proprii a_n va fi obţinută. Tot ceea ce poate fi prezis este frecvenţa de obţinere a valorii proprii a_n, atunci când măsurarea se repetă de multe ori pe un set de sisteme identic preparate. Această lipsă de determinare este complet diferită de orice lucru din fizica clasică. Desigur, este adevărat că apar multe situaţii în fizica clasică ce pot fi descrise doar statistic, de exemplu mişcarea moleculelor dintr-un gaz. Acest determinism clasic rezultă numai din lipsa noastră de cunoaştere detaliată asupra poziţiilor şi vitezelor fiecărei molecule. Se crede că, deşi neobservate în practică, în fapt, fiecare moleculă are la un moment dat o poziţie şi o viteză bine definite, iar rezultatele măsurărilor ulterioare ale poziţiei şi vitezei fiecărei molecule pot fi, în principiu, determinate [1]. Asemenea consideraţii asupra sistemelor clasice au condus la supoziţia că mecanica cuantică este o teorie incompletă în care există şi alte variabile, numite *variabile ascunse,* despre care nu suntem direct conştienţi, dar care sunt necesare pentru a determina completitudinea sistemului. Aceste variabile ascunse sunt postulate a se comporta într-o manieră deterministă clasică, aparentul indeterminism prezentat de experiment provenind din lipsa noastră de cunoaştere a substructurii ascunse a sistemului studiat. Astfel, sisteme aparent identice sunt probabil caracterizate prin valori diferite ale uneia sau mai multor

[1] În practică, chiar cele mai mici erori făcute asupra poziţiilor şi vitezelor iniţiale vor cauza poziţiilor şi vitezelor viitoare faptul de a fi indeterminabile după un scurt interval de timp, iar comportarea gazului devine "haotică".

variabile ascunse, care determină cumva care valori proprii particulare sunt obţinute într-o anume măsurare.

Faptul că interpretarea originală a lui de Broglie asupra funcţici de undă intră în clasa teoriilor de variabilă ascunsă este de interes istoric. El a presupus funcţia de undă ca un câmp fizic real propagându-se în spaţiu şi fiind cuplat cu o particulă asociată care are atât poziţia, cât şi impulsul bine definite. Cuplajul dintre particulă şi "unda pilot" a dat naştere la fenomenele de difracţie observate. O teorie deterministă de acest tip a fost elaborată în 1952 de către D. Bohm, care a fost capabil să explice difracţia şi interferenţa care apar la împrăştierea particulei, obţinând exact aceleaşi rezultate ca cele date de mecanica cuantică. Totuşi, acest model conţinând unde şi particule ca entităţi separate, dar cuplate, este extrem de complex. Pentru majoritatea minţilor omeneşti modelul acesta prezintă trăsături chiar mai stranii decât cele ale mecanicii cuantice, iar cei mai mulţi fizicieni l-au respins pe baza maximei "briciul lui Occam" [2]. Poate că cea mai puţin acceptată caracteristică a modelului lui Bohm, pentru cei care căutau un mecanism clasică în teoria cuantică, este non-localitatea sa. De exemplu, în analiza experienţei cu cele două fante (v. Cap.2), folosind modelul lui Bohr, există o forţă care acţionează asupra particulei ce traversează o fantă şi care se schimbă instantaneu dacă se deschide sau se închide a doua fantă. Asemenea teorii, în care o acţiune dintr-un loc se transmite instantaneu (sau cel puţin mai rapid decât viteza luminii) pentru a modifica situaţia din alt loc, se numesc teorii *nelocale*. Aşa cum vom vedea, mecanica cuantică este o teorie nelocală, dar nelocalitatea nu se consideră în general o caracteristică acceptată a unei teorii clasice. Se poate crede faptul că s-ar putea construi o teorie de variabilă ascunsă suficient de ingenioasă, care să fie şi deterministă şi locală. Cu toate acestea, J.S. Bell, în 1965, a fost capabil să exprime condiţiile pe care trebuie să le satisfacă toate teoriile locale deterministe. După cum vom vedea în următoarele două paragrafe, aceste condiţii au fost violate de experimente.

16.2. PARADOXUL EINSTEIN-PODOLSKY-ROSEN

Cel mai faimos fizician care a pus la îndoială completitudinea teoriei cuantice a fost Einstein. În 1935, în colaborare cu N. Rosen şi B. Podolsky, el a propus următoarele criterii de bază ale oricărei teorii acceptabile:

1. Mărimile implicate în teorie ar trebui să fie "fizic reale", realitatea fizică fiind definită astfel: "Dacă, fără a perturba în vreun fel un sistem, putem prezice cu certitudine valoarea unei mărimi fizice, atunci există un element al realităţii fizice corespunzător acestei mărimi fizice."
2. Teoria trebuie să fie locală, adică în natură nu există nici o acţiune la distanţă.

Einstein, Podolsky şi Rosen au fost în măsură să ofere un exemplu de sistem cuantic care să nu satisfacă aceste condiţii şi au conchis că descrierea cuantică a naturii era incompletă. Urmându-l pe Bohm, vom investiga o situaţie mai simplă decât aceea propusă de Einstein şi colaboratorii săi, dar care prezintă caracteristici similare. Să considerăm un sistem cu spinul total $S = 0$, care se dezintegrează în două particule identice, 1 şi 2, fiecare de spin 1/2. După separarea completă a particulelor, să măsurăm componenta spinului particulei 1 paralelă cu o direcţie anume, pe care o vom defini ca axa z. Întrucât particula are spin 1/2, se obţine oricare din rezultatele $+\hbar/2$ sau $-\hbar/2$. Să

[2] William of Occam (1290?- 1349). Maxima sa afirmă că "Este inutil să faci cu mai mult ceea ce poţi face cu mai puţin".

presupunem că într-un experiment dat s-a obţinut rezultatul $+\hbar/2$; atunci, deoarece spinul total al sistemului celor două particule este zero, o măsurare a componentei z a spinului particulei 2 trebuie să conducă la rezultatul $-\hbar/2$. Măsurători ulterioare ale componentei spinului particulei 2 în lungul axei x vor produce rezultatele $+\hbar/2$ şi $-\hbar/2$, pe criteriul "fifty-fifty". În mod similar, dacă se măsoară componenta x a spinului particulei 1 şi se găseşte ca fiind $+\hbar/2$, atunci componenta x a spinului particulei 2 trebuie să fie $-\hbar/2$, iar componenta z a spinului particulei 2 va fi găsită ca fiind $+\hbar/2$ sau $-\hbar/2$, conform criteriului "fifty-fifty". Observăm faptul că actul măsurării unei componente a spinului particulei 1 a alterat rezultatul obţinut prin măsurarea unei componente a spinului altei particule. Această alterare are loc instantaneu, nedepinzând de distanţa dintre particulele 1 şi 2. Astfel, descrierea cuantică nu se supune condiţiilor 1 şi 2. Acest lucru este adesea cunoscut sub numele de paradoxul Einstein-Podolsky-Rosen. Totuşi, N.Bohr a respins ideea că rezultatul este paradoxal, având în vedere că în condiţia 1 realitatea fizică se referă doar la situaţii în care aranjamentul experimental este complet specificat, sugerând că nu este cazul nostru, deoarece sistemul este perturbat de la început prin decizia experimentatorului de a măsura mai degrabă componenta x, decât componenta z a spinului particulei 1.

Situaţia cuantică poate fi pusă în opoziţie cu ceea ce s-ar observa dacă spinul ar fi o variabilă clasică. Ar rămâne adevărat faptul că toate componentele spinului particulelor 1 şi 2 ar fi egale şi opuse, deoarece spinul total este zero. Totuşi, aceasta s-ar obţine pentru că vectorii de spin au valorea şi direcţia definite chiar de la început, de la crearea stării, iar actul măsurării asupra particulei 1 nu va schimba starea particulei 2 în nici un fel. Acum, s-ar putea ca rezultatele cuantice să fi explicabile prin acest argument de cauză comună. De exemplu, ar putea exista o variabilă clasică ascunsă (sau mai multe), a cărei valoare a fost determinată la crearea sistemului cu spin zero şi care, la rândul ei, a determinat rezultatele experimentale. Cu toate acestea, violarea experimentală a teoremei lui Bell pe care o vom discuta acum, arată că această explicaţie este, de fapt, incorectă.

16.3. TEOREMA LUI BELL

Considerăm din nou sistemul cu spin zero din paragraful anterior, compus din două particule de spin 1/2. Alegând o direcţie particulară z, funcţia de undă de spin este (v. 6.301])

$$\chi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]\,. \qquad [16.1]$$

Componenta spinului particulei 1 într-o anume direcţie specificată prin vectorul unitate $\hat{\mathbf{a}}$ este $S_a(1)$, unde

$$S_a(1) = \mathbf{S}(1)\cdot\hat{\mathbf{a}} = \hat{\boldsymbol{\sigma}}(1)\cdot\hat{\mathbf{a}}(\hbar/2) \qquad [16.2]$$

unde $\hat{\boldsymbol{\sigma}}(i)$ sunt matricile de spin ale lui Pauli pentru particula i. Rezultatul unei singure măsurări a lui $S_a(1)$ este fie $\hbar/2$, fie $-\hbar/2$. Aceste valori apar într-o serie de măsurări, cu probabilitate egală pe criteriul "fifty-fifty", astfel încât valoarea medie a lui $S_a(1)$ este zero. Acest rezultat se obţine, de asemenea, calculând $\langle S_a(1)\rangle$, folosind funcţia de undă [16.1].

Dacă ambele componente ale spinului particulei 1 în lungul lui $\hat{\mathbf{a}}$ şi cele ale particulei 2 de-a lungul lui $\hat{\mathbf{b}}$ sunt măsurate simultan, observabila corespunzătoare este $(\hat{\boldsymbol{\sigma}}(1)\cdot\hat{\mathbf{a}}\ \ \hat{\boldsymbol{\sigma}}(2)\cdot\hat{\mathbf{b}})\,\hbar^2/4$. Media unei serii de astfel de măsurări ale lui $S_a(1)$ şi $S_b(2)$ este

valoarea medie a acestui operator. Dacă notăm cu $E(\hat{\mathbf{a}},\hat{\mathbf{b}})$ valoarea medie a lui $(\hat{\sigma}(1)\cdot\hat{\mathbf{a}}\cdot\hat{\sigma}(2)\cdot\hat{\mathbf{b}})$, folosind [16.1], găsim că

$$E(\hat{\mathbf{a}},\hat{\mathbf{b}}) = \langle\chi|\,\hat{\sigma}(1)\cdot\hat{\mathbf{a}}\,\hat{\sigma}(2)\cdot\hat{\mathbf{b}}\,|\chi\rangle = -\hat{\mathbf{a}}\cdot\hat{\mathbf{b}} = -\cos\phi \qquad [16.3]$$

unde ϕ este unghiul dintre $\hat{\mathbf{a}}$ şi $\hat{\mathbf{b}}$. Dacă $\hat{\mathbf{a}}$ şi $\hat{\mathbf{b}}$ sunt în aceeaşi direcţie, valoarea lui $E(\hat{\mathbf{a}}\cdot\hat{\mathbf{b}})$ este -1, ceea ce ne spune că cele două componente ale spinului sunt ambele de mărime $\hbar/2$ şi de semn opus.

Să presupunem, acum, că există o variabilă ascunsă [3] λ, care specifică complet starea sistemului şi care determină valorile variabilelor cuantice obţinute într-un experiment dat. Evoluţia dinamică a variabilei ascunse este considerată ca fiind supusă condiţiilor 1 şi 2 din paragraful precedent. Fiecare sistem cu spin zero are o valoare bine determinată a lui λ. Pentru un număr mare de asemenea sisteme identic preparate, fie ca o fracţie $p(\lambda)$ să aibă valori ale variabilei ascunse cuprinse între λ pi $\lambda + d\lambda$, normate astfel încât

$$\int p(\lambda)d\lambda = 1, \qquad p(\lambda) \geq 0. \qquad [16.4]$$

Să notăm prin $A(\hat{\mathbf{a}},\lambda)\,\hbar/2$ rezultatul unei măsurări a componentei spinului $S_a(1)$ a particulei 1 în direcţia $\hat{\mathbf{a}}$ şi prin $B(\hat{\mathbf{b}},\lambda)\,\hbar/2$ rezultatul măsurării componentei $S_b(2)$ a particulei 2 în direcţia $\hat{\mathbf{b}}$, unde $A(\hat{\mathbf{a}},\lambda)$ şi $B(\hat{\mathbf{b}},\lambda)$ pot lua numai valorile ±1. Deoarece spinul total este zero, trebuie să avem

$$A(\hat{\mathbf{a}},\lambda) = -B(\hat{\mathbf{b}},\lambda). \qquad [16.5]$$

Într-o teorie "completă", $A(\hat{\mathbf{a}},\lambda)$ şi $B(\hat{\mathbf{b}},\lambda)$ sunt complet specificate prin valoarea lui λ. Într-o teorie locală, dacă măsurările se efectuează în puncte bine separate, atunci $A(\hat{\mathbf{a}},\lambda)$ poate depinde doar de λ şi $\hat{\mathbf{a}}$, dar nu şi de $\hat{\mathbf{b}}$. Similar, $B(\hat{\mathbf{b}},\lambda)$ este independent de $\hat{\mathbf{a}}$, astfel încât rezultatul unei măsurări comune a lui S_a şi S_b este un produs necorelat între $A(\hat{\mathbf{a}},\lambda)\,\hbar/2$ şi $B(\hat{\mathbf{b}},\lambda)\,\hbar/2$. Media unei serii de măsurători comune este $(\hbar^2/4)\,\mathscr{P}(\hat{\mathbf{a}},\hat{\mathbf{b}})$, unde

$$\mathscr{P}(\hat{\mathbf{a}},\hat{\mathbf{b}}) = \int p(\lambda)A(\hat{\mathbf{a}},\lambda)\,B(\hat{\mathbf{b}},\lambda)\,d\lambda \qquad [16.6]$$

Această expresie este în general nefactorizabilă şi este corelată, în ciuda faptului că produsul individual $A(\hat{\mathbf{a}},\lambda)\,B(\hat{\mathbf{b}},\lambda)$ nu este. Cu toate acestea, corelaţia este realizată prin cauza comună, teoria rămânând o teorie locală. Observaţi că am folosit caracterul $\mathscr{P}$ pentru a face distincţie între mediile calculate prin teoria locală a variabilei ascunse şi rezultatul cuantic [16.3]. Observăm că dacă $\hat{\mathbf{a}} = \hat{\mathbf{b}}$, atunci

$$\mathscr{P}(\hat{\mathbf{a}},\hat{\mathbf{a}}) = E(\hat{\mathbf{a}},\hat{\mathbf{a}}) = -1 \qquad [16.7]$$

datorită condiţiilor [16.4] şi [16.5].

Acum, considerăm o măsurare comună a spinului particulei 1 în lungul lui $\hat{\mathbf{a}}$, şi a particulei 2 în lungul lui $\hat{\mathbf{c}}$, unde $\hat{\mathbf{c}}$ este o direcţie diferită de $\hat{\mathbf{b}}$. Găsim că

[3] Pot exista o serie de astfel de variabile, dar aceasta nu alterează cu nimic esenţa discuţiei.

BCU IAŞI - CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\mathscr{E}(\hat{\mathbf{a}},\hat{\mathbf{b}}) - \mathscr{E}(\hat{\mathbf{a}},\hat{\mathbf{c}}) = \int p(\lambda)\{A(\hat{\mathbf{a}},\lambda)\,B(\hat{\mathbf{b}},\lambda) - A(\hat{\mathbf{a}},\lambda)\,B(\hat{\mathbf{c}},\lambda)\}\,\mathrm{d}\lambda =$$

$$= -\int p(\lambda)A(\hat{\mathbf{a}},\lambda)A(\hat{\mathbf{b}},\lambda)\{1 + A(\hat{\mathbf{b}},\lambda)B(\hat{\mathbf{c}},\lambda)\}\,\mathrm{d}\lambda \qquad [16.8]$$

unde, am utilizat [16,5] împreună cu faptul că $\{A(\hat{\mathbf{b}}\,,\lambda)\}^2 = 1$.

Rezultă imediat inegalitatea

$$\left|\mathscr{E}(\hat{\mathbf{a}},\hat{\mathbf{b}}) - \mathscr{E}(\hat{\mathbf{a}},\hat{\mathbf{c}})\right| < \int p(\lambda)\{1 + A(\hat{\mathbf{b}},\lambda)B(\hat{\mathbf{c}},\lambda)\}\,\mathrm{d}\lambda \qquad [16.9]$$

sau

$$\left|\mathscr{E}(\hat{\mathbf{a}},\hat{\mathbf{b}}) - \mathscr{E}(\hat{\mathbf{a}},\hat{\mathbf{c}})\right| < 1 + \mathscr{E}(\hat{\mathbf{b}},\hat{\mathbf{c}}) \qquad [16.10]$$

deoarece A ia numai valorile +1 sau -1, iar $p(\lambda)$ este întotdeauna nenegativă. Aceasta este una dintr-o familie de inegalităţi deduse de către Bell, care trebuie satisfăcută de orice teorie locală reală. Este uşor de găsit direcţiile $\hat{\mathbf{a}}$, $\hat{\mathbf{b}}$, şi $\hat{\mathbf{c}}$ pentru care valoarea medie cuantică violează inegalitatea [16.10] şi astfel putem conchide că *mecanica cuantică este inerent o teorie nelocală*. De exemplu, fie $2\pi/3$ unghiul dintre $\hat{\mathbf{a}}$ şi $\hat{\mathbf{c}}$ şi fie $\hat{\mathbf{b}}$ cuprins în acelaşi plan cu $\hat{\mathbf{a}}$ şi $\hat{\mathbf{c}}$, făcând un unghi de $\pi/3$ cu fiecare dintre aceştia. Din [16.3], observăm că valorile cuantice medii satisfac relaţiile

$$\left|E(\hat{\mathbf{a}},\hat{\mathbf{b}}) - E(\hat{\mathbf{a}},\hat{\mathbf{c}})\right| = \left|-\cos(2\pi/3) + \cos(\pi/3)\right| = 1 \qquad [16.11]$$

şi

$$1 + E(\hat{\mathbf{b}},\hat{\mathbf{c}}) = [1 - \cos(\pi/3)] = \frac{1}{2} \qquad [16.12]$$

cu consecinţa că

$$\left|E(\hat{\mathbf{a}},\hat{\mathbf{b}}) - E(\hat{\mathbf{a}},\hat{\mathbf{c}})\right| > 1 + E(\hat{\mathbf{b}},\hat{\mathbf{c}}) \qquad [16.13]$$

care violează inegalitatea [16.10].

Verificarea experimentală

Acum, se pune întrebarea dacă corelaţiile observate experimental concordă cu rezultatul cuantic şi violează condiţia de localitate sau este satisfăcută inegalitatea lui Bell valabilă pentru teoriile locale reale. Începând din 1972, s-au efectuat experimente cu precizie din ce în ce mai ridicată, care au fost analizate folosind o formă a teoriei precedente care ţine seama de randamentul departe de ideal al detectorilor. În loc de a folosi particule, experienţele efectuate au măsurat stările de polarizare ale unui sistem de doi fotoni, în care fotonii se propagă în direcţii opuse. În experienţele lui A. Aspect şi colaboratorii săi, efectuate în 1982, nivelul $4p^{2\,1}S_0$ al calciului a fost populat prin excitare bifotonică, utilizând doi laseri - un laser cu kripton la 4060 Å şi un laser acordabil cu colorant la 5810 Å. Acest nivel se dezexcită, devenind nivelul $4s^{2\,1}S_0$ prin cascadă, trecând prin nivelul $4s4p\ ^1P_1$ (v. fig.16.1) cu emisia a doi fotoni, având lungimile de undă 5513 Å şi 4227 Å. Deoarece momentul cinetic total este zero în ambele nivele, iniţial $4p^{2\,1}S_0$ şi final $4s^{2\,1}S_0$, momentul cinetic total al sistemului de doi fotoni este de asemenea zero. În consecinţă, dacă fotonii se propagă în direcţii opuse, dar paralele cu axa z, partea de polarizare a funcţiei de undă este de forma

$$\psi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[u(1)u(2) + v(1)v(2)] \qquad [16.14]$$

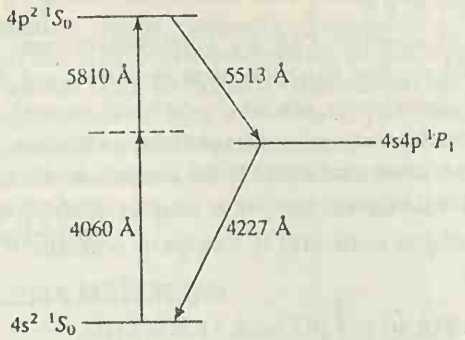


Fig.16.1 Studiul corelaţiilor celor doi fotoni. Nivelul $4p^2\ ^1S_0$, al calciului este populat prin excitare bi-fotonică. În experienţa realizată de Aspect şi colaboratorii săi sunt studiate corelaţiile dintre polarizarea celor doi fotoni emişi prin revenirea pe nivelul $4s^2\ ^1S_0$, prin nivelul $4s\ 4p\ ^1P_1$.

unde, $u(i)$ reprezintă un foton polarizat liniar în lungul axei x şi $v\ (i)$ un foton polarizat liniar de-a lungul axei y. Astfel, polarizările sunt complet corelate şi se aplică argumente similare celor subliniate în cazul particulelor cu spin 1/2. Principiul experienţei este ilustrat în fig.16.2. Doi fotoni, $h\nu_1$ şi $h\nu_2$, emişi de sursa S, se propagă în direcţii opuse, paralele cu axa z şi sunt detectaţi de analizoarele liniar polarizate, I şi II. Analizoarele I şi II sunt orientate paralel cu vectorii unitate $\hat{a}$ şi $\hat{b}$, respectiv, care aparţin planelor xy, normale la direcţia de propagare. Aceste analizoare înregistrează rezultatul +1, dacă un foton este găsit polarizat liniar paralel cu $\hat{a}$ (sau $\hat{b}$) şi rezultatul −1, atunci când polarizarea este normală la $\hat{a}$ (sau $\hat{b}$). Se măsoară patru rate de coincidenţă, $N_{++}(\hat{a}, \hat{b})$, $N_{--}(\hat{a}, \hat{b})$, $N_{+-}(\hat{a}, \hat{b})$ şi $N_{-+}(\hat{a}, \hat{b})$, unde $N_{++}(\hat{a}, \hat{b})$ este rata cu care sunt obţinute rezultatele +1, când I este orientat paralel cu $\hat{a}$ şi II este orientat paralel cu $\hat{b}$, simultan. Celelalte rate N_{--}, N_{+-} şi N_{-+} se definesc în mod similar.

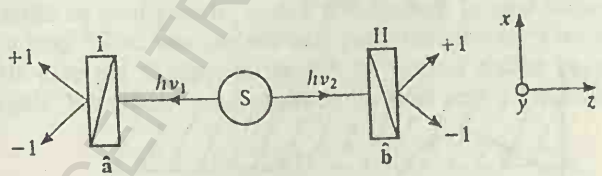


Fig.16.2 Reprezentarea schematică a unei experienţe de măsurare a corelaţiei polarizării liniare, atunci când doi fotoni $h\nu_1$ şi $h\nu_2$ sunt emişi de o sursă S. (*Prin amabilitatea lui A.Aspect*).

Se poate defini un coeficient de corelaţie $E(\hat{a}, \hat{b})$ cu ajutorul celor patru rate de coincidenţă, sub forma

$$E(\hat{a},\hat{b}) = \frac{N_{++}(\hat{a},\hat{b}) + N_{--}(\hat{a},\hat{b}) - N_{+-}(\hat{a},\hat{b}) - N_{-+}(\hat{a},\hat{b})}{N_{++}(\hat{a},\hat{b}) + N_{--}(\hat{a},\hat{b}) + N_{+-}(\hat{a},\hat{b}) + N_{-+}(\hat{a},\hat{b})} \qquad [16.15]$$

Coeficientul $E(\hat{a}, \hat{b})$ poate fi calcula, folosind mecanica cuantică printr-un argument similar cu cel utilizat în obţinerea rezultatului [16.3], referitor la spinul 1/2. În cazul de faţă, se găseşte că

BCU IAŞI CENTRALA UNIVERSITARĂ LIBRARY

$$E(\hat{a},\hat{b}) = \cos 2\phi \qquad [16.16]$$

unde ϕ este unghiul dintre $\hat{a}$ şi $\hat{b}$.

Coeficientul de corelaţie $\mathscr{E}(\hat{a},\hat{b})$, corespunzător unei teorii locale şi reale de variabilă ascunsă, se află urmând un raţionament similar cu cel dat mai sus pentru cazul particulelor cu spin 1/2. Introducem, din nou, o variabilă ascunsă (sau set de variabile) λ, precum şi o funcţie de densitate $p(\lambda)$ care satisface condiţia [16.4]. Rezultatul unei măsurători de polarizaţie, când analizorul I este paralel cu $\hat{a}$, se notează prin $A(\hat{a},\lambda)$, unde $A(\hat{a},\lambda)$ poate lua valorile +1 sau −1, în timp ce $B(\hat{b},\lambda)$ este mărimea corespunzătoare pentru măsurători prin analizorul II. Funcţia de corelaţie $\mathscr{E}(\hat{a},\hat{b})$ are exact aceeaşi formă ca [16.16], adică

$$\mathscr{E}(\hat{a},\hat{b}) = \int p(\lambda) A(\hat{a},\lambda)\, B(\hat{b},\lambda)\, d\lambda \qquad [16.17]$$

Din cele câteva inegalităţi ale lui Bell care pot fi deduse, cea aleasă în experienţa lui Aspect şi colaboratorii săi, se bazează pe o mărime S definită ca

$$S = \mathscr{E}(\hat{a},\hat{b}) - \mathscr{E}(\hat{a},\hat{b}') + \mathscr{E}(\hat{a}',\hat{b}) + \mathscr{E}(\hat{a}',\hat{b}') \qquad [16.18]$$

unde $\hat{a}$, $\hat{a}'$ şi $\hat{b}$, $\hat{b}'$ reprezintă două orientări diferite ale analizoarelor I şi, respectiv, II. Nu este dificil să obţinem inegalitatea lui Bell

$$-2 \le S \le 2 \qquad [16.19]$$

cu condiţia ca A şi B să poată lua numai valorile +1 sau −1, iar [16.4] şi [16.17] să fie valabile. Pe de altă parte, dacă în [16.18] corelaţiile $\mathscr{E}$ sunt înlocuite prin corelaţiile cuantice corespunzătoare E, definite prin [16.16], atunci $|S|$ poate depăşi valoarea 2, pentru diverse orientări ale celor patru vectori $\hat{a}$, $\hat{a}'$, $\hat{b}$ şi $\hat{b}'$. În experienţele din 1982 ale lui Aspect şi colaboratorii săi, orientările au fost alese astfel încât

$$\hat{a}\cdot\hat{b} = \hat{b}\cdot\hat{a}' = \hat{a}'\cdot\hat{b}' = \cos\phi \qquad [16.20a]$$

şi

$$\hat{a}\cdot\hat{b}' = \cos 3\phi\,. \qquad [16.20b]$$

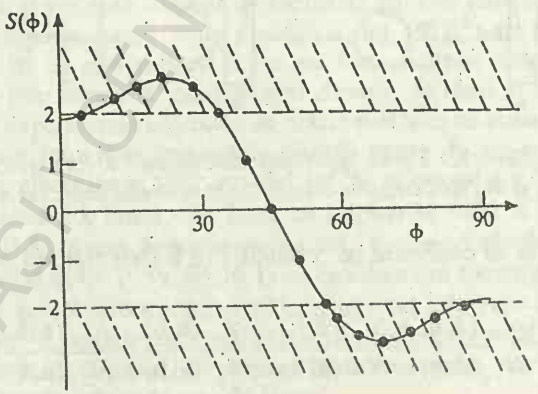


Fig.16.3 Datele experimentale obţinute pentru mărimea de corelaţie $S(\phi)$ de către A.Aspect, P.Grangier şi G.Roger. Curba continuă reprezintă predicţia mecanicii cuantice, iar zonele haşurate sunt cele în care inegalitatea lui Bell [16.19] este violată. (*Prin amabilitatea lui A.Aspect*).

CU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Valorile experiementale ale lui S au fost obţinute atunci pentru diferite unghiuri, cuprinse între 0° şi 90°. Rezultatele sunt prezentate în fig.16.3, împreună cu predicţiile mecanicii cuantice (curba continuă). Rezultatele experimentale violează inegalităţile lui Bell şi sunt într-o excelentă concordanţă cu predicţiile mecanicii cuantice. Experienţe ulterioare, în special cea a lui Perrie şi colaboratorii săi, în 1985, au arătat, de asemenea, o violare a inegalităţilor lui Bell. De aceea se poate trage concluzia că nici o teorie locală cu variabilă ascunsă nu stă la baza mecanicii cuantice. Aşa cum am subliniat mai devreme, este posibil să construim teorii nelocale cu variabilă ascunsă care conduc la aceleaşi consecinţe experimentale ca şi mecanica cuantică, dar nu este raţional să introducem astfel de complexităţi.

16.4. PROBLEMA MĂSURĂRII

Procesul de măsurare din mecanica cuantică diferă în multe privinţe faţă de cel din mecanica clasică. De exemplu, am văzut deja că există perechi *complementare* de variabile, cum ar fi impulsul şi poziţia care pot fi măsurate simultan până la nişte limite impuse prin relaţiile de incertitudine. În mecanica cuantică, însuşi cuvântul măsurare se foloseşte mai curând în două sensuri diferite, ceea ce este important să distingem. Mai întâi, există acele măsurători, adesea numite *măsurători ideale*, care pot fi repetate imediat. De exemplu, dacă un fascicul de atomi, fiecare cu spinul 1/2, trece printr-o configuraţie Stern-Gerlach (v. Cap.1), orientat astfel încât să despice fasciculul pe direcţia z, unul dintre cele două fascicule emergente (v. fig.16.4) conţine numai atomi cu $S_z = +\hbar/2$, iar celălalt doar atomi cu $S_z = -\hbar/2$. Această măsurare, care se numeşte mai curând *preparare de stare*, poate fi repetată imediat, trecând de exemplu, fasciculul $S_z = +\hbar/2$ printr-o a doua configuraţie Stern-Gerlach, orientată în acelaşi fel ca şi prima. În această situaţie, toate particulele vor fi deviate în direcţia corespunzătoare lui $S_z = +\hbar/2$ şi nu în cea corespunzătoare lui $S_z = -\hbar/2$. Trecerea unui fascicul de atomi printr-o configuraţie Stern-Gerlach prepară un ansamblu de atomi într-o stare cunoscută şi nu constituie propriu-zis o măsurare, în sensul obişnuit. Pentru a măsura dacă un atom are sau nu componenta spinului $S_z = \hbar/2$ sau $S_z = -\hbar/2$, este necesar nu numai să trecem atomul printr-o astfel de configuraţie, ci să îl şi detectăm. În mod obişnuit, actul detecţiei implică absorbţia unui foton, sau captura unei particule, procese care nu sunt repetabile. Astfel, măsurările care pot fi repetate imediat pe acelaşi sistem constituie mai curând excepţia şi nu regula. Repetăm, vom face distincţie între aceste "măsurări ideale" în care

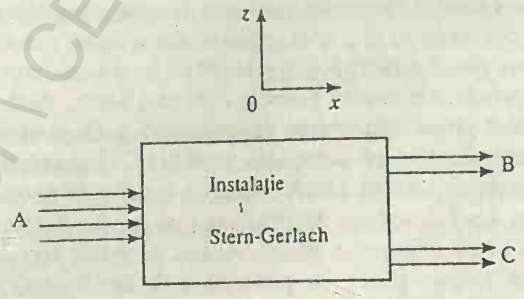


Fig.16.4 Un exemplu de preparare de stare. O instalaţie Stern-Gerlach este orientată astfel încât să despice un fascicul nepolarizat de atomi A cu spinul 1/2 în direcţia z. Fasciculul B conţine numai atomi cu $S_z = +\hbar/2$, iar fasciculul C conţine numai atomi cu $S_z = -\hbar/2$.

un ansamblu de obiecte este preparat într-o stare reproductibilă şi măsurările adevărate care presupun detectarea obiectului împreună cu determinarea uneia sau a mai multor proprietăţi ale sale, în anumite limite - de exemplu, energie, poziţie, impuls, ş.a.m.d. Primul proces ne permite să spunem ceva despre comportarea viitoare a sistemului, în timp ce ultimul ne dă informaţii despre trecutul său imediat.

Relaţia dintre funcţia de undă Ψ, sau vectorul de stare corespunzător $|\Psi\rangle$, şi rezultatele măsurării a fost discutată în Cap. 5. Este deosebit de important să recunoaştem că o cunoaştere a lui $|\Psi\rangle$ nu ne permite să prezicem rezultatele unei măsurări pe un singur obiect al unei observabile A, exceptând cazul special în care $|\Psi\rangle$ este o stare proprie a lui A aparţinând unei valori proprii a_n, caz în care va fi obţinută valoarea a_n. Cu excepţia acestui caz, $|\Psi\rangle$ determină doar frecvenţa de obţinere a unei valori proprii particulare atunci când măsurarea se repetă de un număr mare de ori pe un set de obiecte preparate identic sau pe sisteme (numite un ansamblu de sisteme). Prin urmare, este incorect să asociem o funcţie de undă unui singur obiect (cu excepţia discutată). Dimpotrivă, $|\Psi\rangle$ ne furnizează informaţia maxim posibilă despre un ansamblu de sisteme preparate identic. Este important să ne fie clar faptul că sistemele individuale nu posedă valori precise (dar necunoscute) ale variabilei A, înaintea efectuării unei măsurări. Aceasta ar însemna un fel de teorie cu variabila ascunsă, care, am văzut, este discutabilă; mai degrabă nu poate fi spus că un membru al ansamblului posedă o valoare pentru A (dacă $|\Psi\rangle$ nu este un vector propriu al lui A), până ce nu a fost efectuată o măsurare. Această viziune, deşi corectă aparent, dă naştere la unele dificultăţi de interpretare, aşa cum a subliniat şi Schrödinger în faimosul său paradox al pisicii.

Pisica lui Schrödinger

În acest experiment mental, o pisică este introdusă într-o cutie închisă împreună cu un atom radioactiv şi un dispozitiv care eliberează o otravă mortală la dezintegrarea atomului. Dacă funcţia de undă a pisicii moarte este ψ_m, iar cea a pisicii în viaţă este ψ_v, după un timp t, funcţia de undă a pisicii va fi suprapunerea

$$\Psi(t) = \psi_v \exp(-t / 2\tau) + \psi_m(1 - \exp(-t / 2\tau)) \qquad [16.21]$$

unde, τ este timpul de înjumătăţire al atomului radioactiv. La un moment dat, deschizând cutia, pisica va fi găsită, evident, fie în viaţă, fie moartă. Acesta este un act de măsurare ce forţează sistemul într-una din stările sale proprii, de a fi în viaţă sau de a fi moartă. Este un exemplu de reducere sau de colaps a funcţiei de undă prin măsurare, discutat în Cap.2. Acum, se nasc tot felul de întrebări curioase. Înaintea deschiderii cutiei, pisica nu este aparent nici vie, nici moartă, ci într-o suprapunere a celor două stări; ce înseamnă aceasta? Dacă pisica este găsită moartă, când a murit ea, la deschiderea cutiei sau înainte? Toate aceste întrebări paradoxale capătă formele cele mai acute, dacă funcţia de undă se consideră ca determinând proprietăţile unei anumite pisici. O parte dintre dificultăţi se rezolvă prin recunoaşterea faptului că funcţia de undă [16.21] se referă la un număr mare de pisici-experiment preparate identic. După un timp t, o anumită parte din pisici vor muri şi o altă parte vor fi în viaţă, conform lui $\Psi(t)$, dar nu poate fi făcută nici o predicţie asupra timpului când a murit o anumită pisică. Acum, se poate face obiecţia că această explicaţie presupune că fiecare pisică în parte se află într-o stare definită "vie" sau "moartă" înainte de efectuarea măsurării, în contradicţie cu punctul de vedere exprimat mai sus, conform căruia desemnarea valorilor înainte de măsurare este fără sens. O posibilă rezolvare a acestei dificultăţi este să ţinem seama de faptul că o pisică este un obiect macroscopic şi, în baza principiului de corespondenţă, ne putem aştepta ca

variabila "viu" sau "mort" să se comporte clasic. Mai mult, tranziţia viaţă → moarte este ireversibilă, astfel încât însăşi pisica acţionează ca un aparat de măsură care înregistrează faptul că atomul radioactiv s-a dezintegrat sau nu. În următorul paragraf, vom dezvolta acest punct şi vom examina mai îndeaproape interacţia dintre aparat şi sistemul asupra căruia se efectuează măsurări.

O analiză a măsurării

Să încercăm, acum, să analizăm puţin mai îndeaproape mecanica cuantică a măsurării. Vom presupune că avem un aparat capabil să măsoare valoarea unei observabile A. Acest aparat va fi considerat macroscopic şi capabil să înregistreze rezultatul măsurării pe o bucată de hârtie, pe o bandă magnetică sau pe alt mediu. Rezultatul obţinut în urma unei măsurări individuale trebuie să fie una dintre valorile proprii a_n ale lui A şi, pentru scopul discuţiei, ne vom imagina că nu există eroare experimentală. Să notăm vectorul propriu al lui A corespunzător valorii proprii a_n prin $|\phi_n\rangle$, iar setul vectorilor proprii $|\phi_n\rangle$, $n = 1,2,...$ să fie complet. Aparatul va fi descris printr-o funcţie de undă foarte complicată, dar în prezenţa unui sistem descris printr-un vector propriu $|\phi_n\rangle$, acesta trebuie să înregistreze valoarea a_n pentru A, astfel încât aparatul trebuie să posede stări proprii distincte $|\phi_n\rangle$, câte una pentru fiecare n.

Înaintea măsurării, vectorul propriu iniţial care descrie aparatul poate fi notat prin $|\phi_0\rangle$ şi dacă sistemul, fiind măsurat, este în starea $|\phi_n\rangle$, vectorul stării iniţiale pentru (sistem + aparat) este

$$|\Psi(t)\rangle = |\phi_n\rangle \otimes |\Phi_0\rangle = |\phi_n; \Phi_0\rangle. \qquad [16.22]$$

Acest vector de stare va satisface ecuaţia lui Schrödinger dependentă de timp şi va evolua astfel încât după măsurare acesta va deveni

$$|\Psi(t')\rangle = |\phi_n; \Phi_n\rangle. \qquad [16.23]$$

Acum, aparatul va fi în starea cu vectorul propriu $|\Phi_n\rangle$ şi va fi înregistrată valoarea a_n, în timp ce sistemul măsurat va fi descris prin vectorul de stare $|\phi_n\rangle$. Mai general, dacă starea iniţială a sistemului este descrisă prin vectorul de stare $|\psi_n\rangle$ având dezvoltarea

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n b_n |\phi_n\rangle. \qquad [16.24]$$

atunci, starea finală a combinaţiei (sistem + aparat) va fi descrisă prin $|\Psi(t')\rangle$, unde

$$|\Psi(t')\rangle = \sum_n b_n |\phi_n; \Phi_n\rangle. \qquad [16.25]$$

Conform interpretării noastre, înţelesul lui $|\Psi(t')\rangle$ este acela că într-un număr mare de măsurări asupra ansamblului de sisteme identic preparate, fracţiunea în care se găseşte valoarea a_n este dată de $|b_n|^2$, toţi vectorii de stare fiind normaţi la unitate. Să notăm, din nou, faptul că dacă încercăm să asociem $|\Psi(t')\rangle$ unui singur sistem, ecuaţia [16.25] ar fi dificil de interpretat.

Reducerea funcţiei de undă

În loc să ne concentrăm atenţia asupra combinaţiei (sistem + aparat), să vedem, acum, ce se întâmplă dacă lucrăm numai în funcţie de vectorul de stare al sistemului.

Vom considera cazul special în care măsurările sunt repetabile. Înaintea măsurării, sistemul este descris prin $|\psi\rangle$ cu dezvoltarea [16.24]. După efectuarea unui număr mare de măsurări asupra membrilor sistemului, ştim că o fracţiune $|b_n|^2$ a acestora va da rezultatul a_n. Acea fracţiune a sistemului, după măsurări, va fi descrisă prin vectorul propriu corespunzător $|\psi_n\rangle$. Privind întregul ansamblu, observăm că după măsurări avem o *stare mixtă*, o fracţiune $|b_1|^2$ a sistemului fiind în starea pură $|\phi_1\rangle$, $|b_2|^2$ în $|\phi_2\rangle$, ş.a.m.d. Această situaţie poate fi descrisă printr-o matrice de densitate ρ_{nm} care este diagonală în baza $|\phi_n\rangle$ şi este dată de

$$\rho_{nm} = |b_n|^2 \delta_{nm}. \qquad [16.26]$$

Trecerea de la starea pură $|\psi\rangle$ la starea mixtă descrisă prin [16.26] constituie un exemplu de reducere a funcţiei de undă prin măsurare. Aceasta a dus la confuzie din cauză că nu există nici o cale prin care o ecuaţie Schrödinger liniară să poată converti o stare pură într-o stare mixtă. Totuşi, observăm că această reducere nu este prezentă în tratarea sistemului fizic complex (sistem măsurat + aparat) şi apare deoarece am ales să ne îndreptăm atenţia doar către sistemul măsurat, iar acest fapt nu corespunde niciunui proces fizic din natură.

Ne punem acum întrebarea dacă cele două descrieri ale stării de fapt de după măsurare, prin funcţia de undă completă [16.25] sau prin matricea de densitate [16.26] sunt mutual consistente. Pentru aceasta, considerăm o observabilă diferită, C. Pentru consistenţă, trebuie să obţinem aceeaşi valoare medie a lui C din fiecare descriere. Pornind de la starea mixtă, avem

$$\langle C\rangle = \mathrm{Tr}(\rho C) = \sum_n |b_n|^2 \langle \phi_n | C | \phi_n \rangle. \qquad [16.27]$$

Pe de altă parte, din starea pură [16.25], avem

$$\langle C\rangle = \langle \Psi(t') | C | \Psi(t') \rangle =$$
$$= \sum_m \sum_n b_m^* b_n \langle \phi_m; \Phi_m | C | \phi_n; \Phi_n \rangle. \qquad [16.28]$$

Elementul de matrice $\langle \phi_m; \Phi_m | C | \phi_n; \Phi_n \rangle$ descrie o tranziţie în care aparatul îşi modifică înregistrarea din a_n în a_m. Cu toate acestea, efectuarea unei înregistrări este un proces esenţialmente ireversibil; înregistrarea este *de neşters*. Nu există nici un proces care să anuleze o măsurare şi să şteargă o înregistrare, înlocuind-o cu alta. De aceea elementul de matrice al lui C trebuie să fie diagonal în n. Operatorul C nu alterează $|\Phi_n\rangle$ şi [16.28] devine egal cu [16.27]. Nu există nici o inconsistenţă între cele două descrieri, iar utilizarea reducerii funcţiei de undă este o chestiune de alegere. Este extrem de util faptul că nu este nevoie de o descriere detaliată a aparatului.

16.5. ALTE PUNCTE DE VEDERE

În paragrafele anterioare, am urmărit în parte punctele de vedere ale lui L.E.Ballentine (1970) şi F.J.Belinfante (1975), dar au fost exprimate şi alte păreri, adesea bazate pe aplicarea funcţiei de undă mai curând pe sisteme individuale, decât pe ansamble şi care au condus uneori la concluzii bizare şi neobişnuite. Au apărut recent o serie de cărţi care descriu aceste modalităţi alternative folosind un limbaj netehnic, simplu, iar cititorului interesat i se recomandă să le consulte, în special lucrările lui J.C.Polkinghorne (1984), A.I.M.Rae (1986) şi E.J.Squires (1986).

A Integrale Fourier şi funcţia delta a lui Dirac

În această anexă, vom face o scurtă introducere în integralele Fourier şi funcţiile delta ale lui Dirac, utilizate în Cap. 2.

SERII FOURIER

Considerăm o funcţie univalentă $f(x)$, definită pe intervalul $-\pi \le x \le \pi$, iar în afara acestui interval determinată prin condiţia $f(x + 2\pi) = f(x)$, astfel încât $f(x)$ are perioada 2π. Seria Fourier corespunătoare lui $f(x)$ este definită ca fiind

$$f(x) = \frac{1}{2}A_0 + \sum_{n=1}^{\infty}(A_n \cos nx + B_n \sin nx). \qquad [A.1]$$

Această serie este convergentă, cu condiţia ca $f(x)$ şi $f'(x)$ să fie continue pe intervalul $(-\pi, +\pi)$. Constantele $A_0, A_1, \ldots, A_m$, sunt determinate prin înmulţirea ambilor membri ai ecuaţiei [A.1] prin $\cos mx$ şi integrarea pe intervalul de la $-\pi$ la π. Găsim

$$A_m = \frac{1}{\pi}\int_{-\pi}^{\pi} f(x)\cos mx\,\mathrm{d}x, \qquad m = 0, 1, \ldots \qquad [A.2]$$

Similar, înmulţind [A.1] cu $\sin mx$ şi apoi integrând, găsim

$$B_m = \frac{1}{\pi}\int_{-\pi}^{\pi} f(x)\sin mx\,\mathrm{d}x, \qquad m = 1, 2, \ldots \qquad [A.3]$$

Deoarece $\cos nx$ şi $\sin nx$ pot fi exprimate prin exponenţiale complexe, dezvoltarea Fourier [A.1] mai poate fi scrisă şi sub forma alternativă

$$f(x) = (2\pi)^{-1/2}\sum_{n=-\infty}^{\infty} C_n \exp(\mathrm{i}nx) \qquad [A.4]$$

unde factorul $(2\pi)^{-1/2}$ a fost introdus cu scopul ca formula să aibă o formă mai simetrică, lucru util ceva mai târziu. Coeficienţii C_n se pot afla direct, folosind relaţia

$$(2\pi)^{-1}\int_{-\pi}^{\pi} \exp[\mathrm{i}(n-m)x]\,\mathrm{d}x = \delta_{nm} \qquad [A.5]$$

unde δ_{mn} este simbolul delta al lui Kronecker, definit ca

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\delta_{nm} = 1, \quad \text{dacă} \quad m = n$$
$$= 0, \quad \text{dacă} \quad m \neq n \qquad [A.6]$$

Înmulţind cei doi membri ai ecuaţiei [A.4] cu $(2\pi)^{-1/2} \exp(-imx)$, integrând după x şi folosind [A.5], găsim

$$C_m = (2\pi)^{-1} \int_{-\pi}^{\pi} f(x) \exp(-imx)\, dx \qquad [A.7]$$

unde m este un număr întreg pozitiv, negativ, sau zero.

O funcţie $f(x)$ definită pe un alt interval $(-L, +L)$, având perioada $2L$, astfel încât $f(x + 2L) = f(x)$, poate fi dezvoltată în serie Fourier prin efectuarea schimbării de variabilă $x \to \pi x/L$. Din [A.4], avem

$$f(x) = (2\pi)^{-1/2} \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_n \exp(in\pi x / L) \qquad [A.8]$$

unde coeficienţii C_m sunt daţi prin

$$C_m = (2\pi)^{-1/2} \int_{-L}^{+L} f(x) \exp(-inm\pi x / L)\, dx. \qquad [A.9]$$

TRANSFORMATE FOURIER

În mod frecvent, funcţiile cu care avem de-a face nu sunt periodice, ci sunt definite pentru toate valorile reale ale lui x, $-\infty < x < \infty$. Astfel de funcţii pot fi exprimate, de asemenea, în termenii unor exponenţiale complexe, luând limita $L \to \infty$ în ecuaţiile [A.8] şi [A.9]. Pe măsură ce L creşte în valoare, diferenţa dintre termenii succesivi din seria [A.8] devine tot mai mică, iar sumarea după n poate fi înlocuită printr-o integrală

$$f(x) = (2\pi)^{-1/2} \int_{-\infty}^{\infty} C_n \exp(in\pi x / L)\, dn. \qquad [A.10]$$

Introducând o nouă variabilă k prin relaţia

$$k = n\pi / L \qquad [A.11]$$

şi definind o nouă funcţie, $g(k)$, prin

$$g(k) = LC_n / \pi \qquad [A.12]$$

integrala [A.10] poate fi scrisă sub forma

$$f(x) = (2\pi)^{-1/2} \int_{-\infty}^{\infty} g(k) \exp(ikx)\, dk. \qquad [A.13]$$

Trecând la limita $L \to \infty$ în [A.9], găsim

$$g(k) = (2\pi)^{-1/2} \int_{-\infty}^{\infty} f(x) \exp(-ikx)\, dx. \qquad [A.14]$$

Integralele [A.13] şi [A.14] sunt cunoscute ca integrale Fourier. Funcţia $g(k)$ se spune că este transformata Fourier a lui $f(x)$ şi, similar, $f(x)$ este transformata Fourier a lui $g(k)$. O funcţie $f(x)$ poate fi exprimată sub formă de transformată Fourier, numai dacă integralele

BCU IAŞI - CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

infinite [A.13] şi [A.14] sunt convergente. Acesta va fi cazul, dacă $f(x)$ şi $g(k)$ sunt funcţii de pătrat integrabile, ceea ce înseamnă că

$$\int_{-\infty}^{\infty} |f(x)|^2 \, dx < \infty, \qquad \int_{-\infty}^{\infty} |g(k)|^2 \, dk < \infty. \qquad [A.15]$$

Funcţia delta a lui Dirac

Prin introducerea în [A.13] a lui $g(k)$, dată de [A.14], găsim că

$$f(x) = (2\pi)^{-1} \int_{-\infty}^{\infty} \left[\int_{-\infty}^{\infty} f(x') \exp(-ikx') \, dx' \right] \exp(ikx) \, dk \qquad [A.16]$$

sau

$$f(x) = \int_{-\infty}^{\infty} f(x') \delta(x - x') \, dx', \qquad [A.17]$$

unde ordinea integralelor a fost inversată, iar funcţia $\delta(x - x')$ a fost definită prin

$$\delta(x - x') = (2\pi)^{-1} \int_{-\infty}^{\infty} \exp[ik(x - x')] \, dk. \qquad [A.18]$$

Această procedură este, evident, discutabilă, deoarece integrala din [A.18] nu este convergentă! Cu toate acestea, vom vedea că funcţiei $\delta(x - x')$ i se poate asocia o semnificaţie, care a fost introdusă de P.A.M.Dirac şi este cunoscută ca funcţia delta a lui Dirac. Deoarece $f(x)$ este o funcţie arbitrară, din [A.17] se observă că $\delta(x - x')$ trebuie să fie zero, dacă $x \neq x'$, iar integrala după $\delta(x - x')$ trebuie să aibă valoarea unu. O astfel de funcţie nu există, dar putem considera această funcţie $\delta(x - x')$ ca limita unei succesiuni de funcţii cu valori tot mai mari în vecinătatea punctului $x = x'$. Lăţimea maximului trebuie să descrească, iar înălţimea să crească de-a lungul succesiunii, astfel încât aria maximului să fie mereu egală cu unu. Rezultatul acestei proceduri de limită se numeşte *distribuţie* (v. Lighthill 1958).

Pentru a analiza în continuare problema, să luăm $x' = 0$ în [A.18] şi să introducem un factor $\exp(-\varepsilon|k|)$ care să determine convergenţa integralei, unde $\varepsilon > 0$. Scriind

$$\delta_\varepsilon(x) = (2\pi)^{-1} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(ikx - \varepsilon|k|) \, dk \qquad [A.19]$$

putem considera $\delta(x)$ ca fiind limita lui $\delta_\varepsilon(x)$, când $\varepsilon \to 0^+$. Din [A.19], avem

$$\delta_\varepsilon(x) = (2\pi)^{-1} \left[\frac{1}{ix + \varepsilon} - \frac{1}{ix - \varepsilon} \right] = \frac{\varepsilon / \pi}{x^2 + \varepsilon^2}. \qquad [A.20]$$

Observăm că $\delta_\varepsilon(x)$ este, de asemenea, foarte mic, cu excepţia vecinătăţii punctului $x = 0$, unde funcţia are valoarea mare, $1/(\pi\varepsilon)$. La limita $\varepsilon \to 0^+$, este uşor de verificat că integrala după $\delta_\varepsilon(x)$ este egală cu unu, cu condiţia ca domeniul de integrare să includă şi punctul $x = 0$ şi este zero în caz contrar

$$\lim_{\varepsilon \to 0} \int_a^b \delta_\varepsilon(x) \, dx \to 1, \qquad a < 0, \quad b > 0. \qquad [A.21]$$

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Reprezentarea funcţiei delta prin succesiunea de funcţii [A.20], cu $\varepsilon \to 0^+$, nu este unică, ci pot fi utilizate şi alte succesiuni de funcţii $\delta_\varepsilon(x)$ cu maxim, cu aria de sub curbă egală cu unitatea şi cu $\delta_\varepsilon(x) \to 0$, când $\varepsilon \to 0^+$, pentru $x \neq 0$. De exemplu, succesiunea de funcţii

$$\delta_\varepsilon(x) = (\pi\varepsilon)^{-1/2} \exp(-x^2/\varepsilon) \qquad [A.22]$$

tinde, de asemenea, către funcţia delta a lui Dirac, pentru $\varepsilon \to 0^+$. Alte reprezentări ale funcţiei delta sunt

$$\delta(x) = \lim_{\varepsilon \to 0^+} \frac{\sin(x/\varepsilon)}{\pi x} \qquad [A.23]$$

$$\delta(x) = \lim_{\varepsilon \to 0^+} \frac{\varepsilon}{\pi x^2} [1 - \cos(x/\varepsilon)] \qquad [A.24]$$

$$\delta(x) = \lim_{\varepsilon \to 0} \frac{\theta(x+\varepsilon) - \theta(x)}{\varepsilon} \qquad [A.25a]$$

unde, în ultima ecuaţie, $\theta(x)$ denotă funcţia treaptă

$$\theta(x) = \begin{cases} 1, & x > 0 \\ 0, & x < 0. \end{cases} \qquad [A.25b]$$

Funcţia delta a lui Dirac constituie un concept foarte util, deoarece prin folosirea sa putem evita reprezentarea explicită a diverse procese de trecere la limită şi putem inversa ordinea de integrare, ca în [A.17], fără introducere explicită a unor factori de convergenţă.

Principalele proprietăţi ale funcţiei delta a lui Dirac sunt următoarele:

$$\int_a^b f(x)\,\delta(x - x_0)\,dx = f(x_0), \qquad a < x_0 < b$$
$$= 0, \qquad x_0 < a \quad \text{sau} \quad x_0 > b \qquad [A.26]$$

$$\delta(x) = \delta(-x) \qquad [A.27]$$

$$x\delta(x) = 0 \qquad [A.28]$$

$$\delta(ax) = \frac{1}{|a|}\delta(x), \qquad a \neq 0 \qquad [A.29]$$

$$f(x)\,\delta(x - a) = f(a)\,\delta(x - a) \qquad [A.30]$$

$$\int \delta(x - a)\,\delta(x - b)\,dx = \delta(a - b) \qquad [A.31]$$

$$\delta[g(x)] = \sum_i \frac{1}{|g'(x_i)|}\delta(x - x_i) \qquad [A.32]$$

unde, în ultima relaţie, x_i este un zero al funcţiei $g(x)$, iar $g'(x_i) \neq 0$. Cazuri particulare ale lui [A.32] sunt

$$\delta[(x - a)(x - b)] = \frac{1}{|a - b|}[\delta(x - a) + \delta(x - b)], \qquad a \neq b \qquad [A.33]$$

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

şi

$$\delta(x^2 - a^2) = \frac{1}{2|a|}\left[\delta(x - a) + \delta(x + a)\right]. \qquad [A.34]$$

Derivatei funcţiei delta

$$\delta'(x) = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\delta(x) \qquad [A.35]$$

i se poate da, de asemenea, o semnificaţie, deoarece

$$\int_a^b f(x)\,\delta'(x)\,\mathrm{d}x = \left[f(x)\,\delta(x)\right]_a^b - \int_a^b \delta(x) f'(x)\,\mathrm{d}x = -f'(0) \qquad [A.36]$$

unde, am presupus că punctul $x = 0$ aparţine intervalului (a,b). De asemenea, avem

$$\int_a^b f(x)\,\delta'(x - x_0)\,\mathrm{d}x = -f'(x_0), \qquad a < x_0 < b \qquad [A.37]$$

$$\delta'(x) = -\delta'(-x) \qquad [A.38]$$

$$x\delta'(x) = -\delta(x) \qquad [A.39]$$

$$x^2\,\delta'(x) = 0 \qquad [A.40]$$

$$\int \delta'(a - x)\,\delta(x - b)\,\mathrm{d}x = \delta'(a - b) \qquad [A.41]$$

$$\delta'(x) = \mathrm{i}(2\pi)^{-1}\int_{-\infty}^{\infty} k \exp(\mathrm{i}kx)\,\mathrm{d}k. \qquad [A.42]$$

Alte proprietăţi ale transformatelor Fourier

Revenind la ecuaţia [A.13], avem

$$\int_{-\infty}^{\infty}\left|f(x)\right|^2 \mathrm{d}x =$$

$$= (2\pi)^{-1}\int_{-\infty}^{\infty}\left[\int_{-\infty}^{\infty} g^*(k)\exp(-\mathrm{i}kx)\,\mathrm{d}k\int_{-\infty}^{\infty} g(k')\exp(\mathrm{i}k'x)\,\mathrm{d}k'\right]\mathrm{d}x = \qquad [A.43]$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} g^*(k)\left[\int_{-\infty}^{\infty} g(k')\,\delta(k' - k)\,\mathrm{d}k'\right]\mathrm{d}k = \int_{-\infty}^{\infty}\left|g(k)\right|^2 \mathrm{d}k.$$

Acest rezultat este cunoscut ca fiind *teorema lui Parseval.*

Convoluţia a două funcţii f_1 şi f_2 se defineşte ca integrala

$$F(x) = \int_{-\infty}^{\infty} f_1(y)\,f_2(x - y)\,\mathrm{d}y. \qquad [A.44]$$

Un calcul simplu arată că dacă $G(k)$ este transformata Fourier a lui $F(x)$, iar $g_1(k)$ şi $g_2(k)$ sunt transformatele Fourier ale lui $f_1(x)$ şi, respectiv, $f_2(x)$, atunci

$$G(k) = (2\pi)^{1/2} g_1(k)\,g_2(k). \qquad [A.45]$$

Această proprietate este cunoscută ca *teorema de convoluţie.*

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Este uşor să generalizăm transformatele Fourier la funcţii în trei dimensiuni, $f(x, y, z)$. În locul ecuaţiilor [A.13] şi [A.14], avem

$$f(x,y,z) = \\ = (2\pi)^{-3/2} \int_{-\infty}^{\infty} dk_x \int_{-\infty}^{\infty} dk_y \int_{-\infty}^{\infty} g(k_x,k_y,k_z) \exp(ik_x x + ik_y y + ik_z z)\, dk_z \qquad [A.46]$$

şi

$$g(k_x,k_y,k_z) = \\ = (2\pi)^{-3/2} \int_{-\infty}^{\infty} dx \int_{-\infty}^{\infty} dy \int_{-\infty}^{\infty} f(x,y,z) \exp(-ik_x x - ik_y y - ik_z z)\, dz \qquad [A.47]$$

Aceste relaţii se scriu mai convenabil sub formă vectorială, ca

$$f(\mathbf{r}) = (2\pi)^{-3/2} \int g(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})\, d\mathbf{k} \qquad [A.48]$$

şi

$$g(\mathbf{k}) = (2\pi)^{-3/2} \int f(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})\, d\mathbf{r} \qquad [A.49]$$

Generalizarea relaţiei [A.18] este

$$\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \equiv \delta(x - x')\,\delta(y - y')\,\delta(z - z') = \\ = (2\pi)^{-3} \int \exp[i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')]\, d\mathbf{k} \qquad [A.50]$$

şi, de notat, de asemenea, proprietatea

$$\int f(\mathbf{r}')\,\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')\, d\mathbf{r}' = f(\mathbf{r}). \qquad [A.51]$$

În trei dimensiuni, teorema lui Parseval [A.43] se scrie generalizat ca

$$\int |f(\mathbf{r})|^2\, d\mathbf{r} = \int |g(\mathbf{k})|^2\, d\mathbf{k}. \qquad [A.52]$$

iar *teorema de convoluţie* stabileşte faptul că, dacă

$$F(\mathbf{r}) = \int f_1(\mathbf{R})\, f_2(\mathbf{r} - \mathbf{R})\, d\mathbf{R} \qquad [A.53]$$

atunci

$$G(\mathbf{k}) = (2\pi)^{3/2} g_1(\mathbf{k})\, g_2(\mathbf{k}) \qquad [A.54]$$

unde, $G(\mathbf{k})$, $g_1(\mathbf{k})$ şi $g_2(\mathbf{k})$ sunt transformatele Fourier ale funcţiilor $F(\mathbf{r})$, $f_1(\mathbf{r})$ şi, respectiv, $f_2(\mathbf{r})$.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

B Formulele WKB de legătură

În Cap. 8, s-au obţinut aproximaţii WKB pentru soluţia ecuaţiei Schrödinger unidimensionale în regiuni bine separate de un punct de întoarcere clasic. Vom arăta, acum, modul în care poate fi găsită o soluţie în vecinătatea unui punct de întoarcere clasic, care va permite legătura aproximaţiilor WKB din stânga şi din dreapta punctului de întoarcere clasic. Există mai multe metode care pot fi urmate, dar noi vom descrie doar una dintre ele, cunoscută sub numele de *aproximaţia uniformă*.

Se va discuta cazul din stânga barierei cu un punct de întoarcere în $x = x_1$. Soluţia WKB este dată pentru regiunea $x > x_1$, prin [8.192], iar pentru regiunea $x < x_1$ prin [8.193]. Impulsul clasic local, $p(x)$, definit prin [8.175], este zero în punctul de întoarcere. Pentru $x > x_1$, $p^2(x)$ este pozitiv, iar pentru $x < x_1$, $p^2(x)$ este negativ, astfel încât pentru x suficient de apropiat de x_1, putem aproxima pe $p^2(x)$ prin

$$p^2(x) \approx A(x - x_1), \qquad A \equiv \left[\frac{dp^2(x)}{dx}\right]_{x=x_1} \tag{B.1}$$

unde, constanta A este pozitivă, $A > 0$.

Folosind aproximaţia [B.1] ecuaţia Schrödinger

$$\left[\frac{d^2}{dx^2} + \hbar^{-2}p^2(x)\right]\psi(x) = 0 \tag{B.2}$$

poate fi aproximată, în imediata vecinătate a punctului de întoarcere, prin ecuaţia

$$\left[\frac{d^2}{dx^2} + A\hbar^{-2}(x - x_1)\right]\psi(x) = 0. \tag{B.3}$$

Definind o variabilă q prin relaţia

$$q(x) = (\hbar^{-2}A)^{1/3}(x - x_1) \tag{B.4}$$

şi punând

$$\Psi(q(x)) = \psi(x) \tag{B.5}$$

ecuaţia [B.3] devine

$$\left[\frac{d^2}{dq^2} + q\right]\psi(q) = 0. \tag{B.6}$$

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Soluţia generală a acestei ecuaţii este bine cunoscută şi poate fi exprimată ca o combinaţie liniară de funcţii Airy [1] $Ai(-q)$ şi $Bi(-q)$

$$\Psi(q) = \lambda\, Ai(-q) + \mu\, Bi(-q) \qquad [B.7]$$

unde, λ şi μ sunt constante arbitrare.

Funcţia $Ai(-q)$ este mărginită şi are formele asimptotice

$$\begin{aligned} Ai(-q) &\approx \pi^{-1/2} q^{-1/4} \cos\left(\frac{2}{3} q^{3/2} - \frac{\pi}{4}\right), \qquad q \to \infty \\ &\approx \frac{1}{2} \pi^{-1/2} |q|^{-1/4} \exp\left(-\frac{2}{3} |q|^{3/2}\right), \qquad q \to -\infty \end{aligned} \qquad [B.8]$$

pe când funcţia liniar independentă $Bi(-q)$ este nemărginită pentru $q \to -\infty$ şi are formele asimptotice

$$\begin{aligned} Bi(-q) &\approx -\pi^{-1/2} q^{-1/4} \sin\left(\frac{2}{3} q^{3/2} - \frac{\pi}{4}\right), \qquad q \to \infty \\ &\approx \pi^{-1/2} |q|^{-1/4} \exp\left(\frac{2}{3} |q|^{3/2}\right), \qquad q \to -\infty. \end{aligned} \qquad [B.9]$$

Având obţinută o soluţie a ecuaţiei Schrödinger în [B.7] care este corectă până aproape de punctul de întoarcere $x = x_1$, care corespunde la $q = 0$, vom arăta, acum, că ecuaţia Schrödinger originală [B.2] poate fi transformată *aproximativ* în ecuaţia [B.6] pe întreg intervalul $-\infty < x < \infty$, astfel încât [B.7] devine o soluţie aproximativă pentru toate valorile lui x. Mai întâi, vom scrie soluţiile WKB pentru [B.6], care sunt

$$\Psi(q) = N_{\pm} (\hbar^2 q)^{-1/4} \exp\left[\pm \frac{i}{\hbar} \int_0^q (\hbar^2 q')^{1/2}\, dq'\right] \qquad [B.10]$$

unde N_+ şi N_- sunt constante arbitrare. Recalculând integrala, obţinem

$$\Psi(q) = N_{\pm} (\hbar^2 q)^{-1/4} \exp\left[\pm i \frac{2}{3} q^{3/2}\right]. \qquad [B.11]$$

Ar trebui să subliniem faptul că q este totdeauna real şi că $q > 0$, pentru $x > x_1$, iar $q < 0$, pentru $x < x_1$. Să comparăm, acum, [B.10] şi [B.11] cu soluţiile WKB ale ecuaţiei Schrödinger originale, pe care le putem scrie sub forma

$$\psi(x) = N_{\pm} \left[\left| p^2(x) \right|\right]^{-1/4} \exp\left[\pm \frac{i}{\hbar} \int_{x_1}^{x} p(x')\, dx'\right]. \qquad [B.12]$$

Această comparaţie sugerează faptul că $\varphi(x)$ poate fi aproximată printr-o funcţie

$$\overline{\psi}(x) = \left[\frac{\hbar^2 q(x)}{\left| p^2(x) \right|}\right]^{1/4} \Psi(q(x)) \qquad [B.13]$$

unde, $q(x)$ este definit prin relaţia implicită

[1] Vezi M. Abramowitz şi I.A.Stegun (1965).

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\frac{2}{3}[q(x)]^{3/2} = \frac{1}{\hbar}\int_{x_1}^{x} p(x')\,dx', \qquad p^2 > 0 \qquad [B.14a]$$

$$= e^{\pm 3\pi i/2}\frac{1}{\hbar}\int_{x_1}^{x} |p(x')|\,dx', \qquad p^2 < 0. \qquad [B.14b]$$

Factorul de fază din [B.14b] a fost ales astfel încât q să fie real şi negativ, pentru $p^2 < 0$. Observăm că aproape de $x = x_1$, relaţia [B.14] se reduce la [B.4] şi, deci, rezultă că $\overline{\psi}(x)$ este o soluţie exactă a ecuaţiei Schrödinger pentru această regiune. Pentru a vedea cât de corectă este aproximarea lui $\psi(x)$ prin $\overline{\psi}(x)$, să observăm că, în general, utilizând [B.6] împreună cu [B.13] şi [B.14], $\overline{\psi}(x)$ satisface exact ecuaţia

$$\left[\frac{d^2}{dx^2} + \hbar^{-2}p^2(x) + \varepsilon(x)\right]\overline{\psi}(x) = 0 \qquad [B.15]$$

unde

$$\varepsilon(x) = -\left(\frac{dq}{dx}\right)^{1/2}\frac{d^2}{dx^2}\left\{\left|\frac{dq}{dx}\right|^{-1/2}\right\}. \qquad [B.16]$$

Rezultă că $\overline{\psi}(x)$ este o bună aproximaţie a lui $\psi(x)$, cu condiţia ca

$$\left|\frac{\hbar^2\varepsilon(x)}{p^2(x)}\right| \ll 1. \qquad [B.17]$$

La punctul de întoarcere $\varepsilon(x) = 0$, iar exprimarea ecuaţiei Schrödinger [B.2] sub forma [B.6] este exactă. Departe de punctul de întoarcere, condiţia [B.17] este o condiţie mai slabă decât [8.186], ceea ce exprimă exactitatea aproximaţiei WKB [B.12]. Rezultă că $\overline{\psi}(x)$, dată de [B.13] cu $\Psi(q(x))$ exprimată ca [B.7], este o funcţie care coincide cu soluţiile WKB ale ecuaţiei Schrödinger, departe de punctul de întoarcere şi este exact o soluţie a ecuaţiei Schrödinger în punctul de întoarcere şi în imediata vecinătate a sa.

Analizând [B.8] şi [B.9], observăm că pentru a obţine soluţia care este mărginită la stânga punctului de întoarcere, trebuie să punem în [B.7] $\mu = 0$, astfel încât $\psi(x)$ este dată aproximativ, pentru toate valorile lui x, prin

$$\psi(x) \cong \lambda\left[\frac{\hbar^2 q(x)}{|p^2(x)|}\right]^{1/4} Ai(-q(x)). \qquad [B.18]$$

Folosind forma asimptotică a funcţiei Airy, Ai, dată de [B.8] împreună cu [B.14], se stabileşte imediat formula de legătură [8.194]. Analog, pentru a obţine comportarea asimptotică a lui $\sin\left[(1/\hbar)\int_{x_1}^{x} p(x')\,dx' - \pi/4\right]$, pentru $x > x_1$, care creşte exponenţial către stânga lui $x = x_1$, punem $\lambda = 0$ în [B.7] şi, utilizând [B.9], obţinem imediat formula de legătură [8.195].

BIBLIOGRAFIE

Abramowitz, M. şi Stegun, I.A. (1965) *Handbook of Mathematical Functions.* Dover Publications Inc., New York.

Adler, L.M. (1971) *Atoms, Stars and Nebulae.* Harvard University Press, Oxford.

Ballentine, L. E. (1970) *'The Statistical Interpretation of Quantum Mechanics'.* Rev. Mod.Phys. 42, 358.

Belinfante, F.J. (1975) *Measurements and Time Reversal in Objective Quantum Theory.* Pergamon Press, Oxford.

Bell, W. W. (1968) *Special Functions for Scientists and Engineers.* Van Nostrand, London.

Blatt, J. M. şi Weisskopf, V.F. (1952) *Theoretical Nuclear Physics.* Willey, New York.

Bohm, D. (1951) *Quantum Theory.* Prentice-Hall, New York.

Bransden, B, H. (1983) *Atomic Collision Theory*, Ediţia a doua, Benjamin, New York.

Bransden, B, H. şi Joachain, C. J. (1983) *Physics of Atoms and Molecules.* Longman, London.

Byron, F. W. şi Fuller, R. W. (1969) *Mathematics of Classical and Quantum Physics.* Addison-Wesley, Reading, Massachusetts.

Dirac, P. A. M. (1958) *The Principles of Quantum Mechanics*, Ediţia a patra, Oxford University Press, New York.

Duffin, W. J. (1968) *Advanced Electricity and Magnetism for Undergraduates.* McGraw-Hill, London.

Edmonds, A. R. (1957) *Angular Momentum in Quantum Mechanics.* Princeton University Press, Princeton, New Jersey.

Feller, W. (1970) *An Introduction to Probability Theory and its Applications.* Ediţia a treia, Wiley, New York.

Feynman, R. P. (1972) *Statistical Mechanics.* Benjamin, Reading, Massachusetts.

BCU "AL. I. CUZA" CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Goldstein, H. (1980) *Classical Mechanics*, Ediţia a doua, Addison-Wesley, Reading, Massachusetts.

Halzen, F. şi Martin, A. D. (1984) *Quarks ănd Leptons*. Wiley, New York.

Heisenberg, W. (1949) *The Physical Principles of the Quantum Theory*. Dover, New York.

Jackson, J. D. (1975) *Classical Electrodynamics*, Ediţia a doua, Wiley, New York.

Joachain, C. J. (1983) *Quantum Collision Theory*, Ediţia a treia, North-Holland, Amsterdam.

Kittel, C. şi Kroemer, H. (1980) *Thermal Physics*. Freeman, San Francisco.

Lighthill, M. J. (1958) *Introduction to Fourier Analysis and Generalized Functions*. Cambridge University Press, London.

Marion, J. B. şi Heals, M. A. (1980) *Classical Electromagnetic Radiation*, Ediţia a doua, Academic Press, New York.

Mathews, J. şi Walker, R. L. (1973) *Matehematical Methods of Physics*. World Student Series, Benjamin, New York.

Merzbacher, E. (1970) *Quantum Mechanics*, Ediţia a doua, Wiley, New York.

Messiah, A. (1968) *Quantum Mechanics*. North-Holland, Amsterdam.

Novotny, E. (1973) *Introduction to Stellar Atmospheres and Interiors*. Oxford University Press, New York.

Polkinghorne, J. C. (1984) *The Quantum World*. Longman, London,

Rae, A. I. M. (1986) *Quantum Physics: Illusion or Reality*. Cambridge University Press, London.

Richtmeyer, F. K., Kennard, E. H. şi Cooper, J. N. (1969) *Introduction to Modern Physics*, Ediţia a şasea, McGraw-Hill, New York.

Rose, M. E. (1957) *Elementary Theory of Angular Momentum*. Wiley, New York.

Squires, E. J. (1986) *The Mistery of the Quantum World*. Adam Hilger, Bristol.

Taylor, E. F. şi Wheeler, J. A. (1966) *Spacetime Physics*. Freemen, San Francisco.

Watson, G. N. (1966) *A Treatise on the Theory of Bessel Functions*.

Weiberg, S. (1977) *The First Three Minutes*. Basic Books, New York.

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

TABEL DE CONSTANTE FUNDAMENTALE

Mărimea	*Simbolul*	*Valoarea*
Constanta lui Planck	h	$6{,}62618 \times 10^{-34}$ J s
	$\hbar = \frac{h}{2\pi}$	$1{,}05459 \times 10^{-34}$ J s
Viteza luminii în vid	c	$2{,}99792 \times 10^{8}$ m s^{-1}
Sarcina elementară (valoarea absolută a sarcinii electronului)	e	$1{,}60219 \times 10^{-19}$ C
Permeabilitatea vidului	μ_0	$4\pi \times 10^{-7}$ H m^{-1} = $= 1{,}25664 \times 10^{-6}$ H m^{-1}
Permitivitatea vidului	$\varepsilon_0 = \frac{1}{\mu_0 c^2}$	$8{,}85419 \times 10^{-12}$ F m^{-1}
Constanta gravitațională	G	$6{,}672 \times 10^{-11}$ N m^2 kg^{-2}
Constanta structurii fine	$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 \hbar c}$	$\frac{1}{137{,}036} = 7{,}29735 \times 10^{-3}$
Numărul lui Avogadro	N_A	$6{,}02205 \times 10^{23}$ mol^{-1}
Constanta lui Faraday	$F = N_A e$	$9{,}64846 \times 10^{4}$ C mol^{-1}

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tabel de constante fundamentale (continuare)

Mărimea	*Simbolul*	*Valoarea*
Constanta lui Boltzmann	k	$1{,}38066 \times 10^{-23}$ J K^{-1}
Constanta gazelor	$R = N_A k$	8,31441 J mol^{-1} K^{-1}
Unitatea atomică de masă	u.a.m. $= \frac{1}{12} M_{^{12}C}$	$1{,}66057 \times 10^{-27}$ kg
Masa electronului	m sau m_e	$9{,}10953 \times 10^{-31}$ kg = $= 5{,}48580 \times 10^{-4}$ u.a.m.
Masa protonului	M_p	$1{,}67265 \times 10^{-27}$ kg = $= 1{,}007276$ u.a.m.
Masa neutronului	M_n	$1{,}67492 \times 10^{-27}$ kg = $= 1{,}008665$ u.a.m.
Raportul dintre masele protonului şi a electronului	M_p / m	1836,15
Raportul dintre sarcina şi masa electronului	$\lvert e \rvert / m$	$1{,}75880 \times 10^{11}$ C kg^{-1}
Lungimea de undă Compton a electronului	$\lambda_C = \frac{h}{mc}$	$2{,}42631 \times 10^{-12}$ m
Raza clasică a electronului	$r_0 = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 mc^2}$	$2{,}81794 \times 10^{-15}$ m
Raza Bohr pentru atomul de hidrogen (cu masa nucleară infinită)	$a_0 = \frac{4\pi\varepsilon_0 h^2}{me^2}$	$5{,}29177 \times 10^{-11}$ m
Potenţialul nerelativist de ionizare al atomului de hidrogen pentru masa nucleară infinită	$I_P^H(\infty) = \frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0 a_0} = $ $= \frac{1}{2}\alpha^2 mc^2$	$2{,}17991 \times 10^{-18}$ J = $= 13{,}6058$ eV
Constanta Rydberg pentru masa nucleară infinită	$R(\infty) = \frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^3 c} = $ $= \frac{\alpha}{4\pi a_0}$	$1{,}09737 \times 10^7$ m^{-1}
Constanta Rydberg pentru hidrogenul atomic	R_H	$1{,}09678 \times 10^7$ m -1

BCU "AST" CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tabel de constante fundamentale (continuare)

Mărimea	*Simbolul*	*Valoarea*
Magnetonul Bohr	$\mu_B = e\hbar / 2m$	$9{,}27408 \times 10^{-24}$ J T^{-1}
Magnetonul nuclear	$\mu_N = e\hbar / 2M_p$	$5{,}05082 \times 10^{-27}$ J T^{-1}
Momentul magnetic al electronului	$\mathscr{M}_e$	$9{,}28483 \times 10^{-24}$ J T^{-1} = $= 1{,}00116\ \mu_B$
Momentul magnetic al protonului	$\mathscr{M}_p$	$1{,}41062 \times 10^{-26}$ J T^{-1} = $= 2{,}79285\ \mu_N$
Momentul magnetic al neutronului	$\mathscr{M}_n$	$-0{,}96630 \times 10^{-26}$ J T^{-1} = $= -1{,}91315\mu_N$

BCU IASI | CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

TABEL DE FACTORI DE TRANSFORMARE

---

1 Å (ångström) = 0,1 nm = 10^{-10} m = 10^{-8} cm

1 fm (femtometru sau Fermi) = 10^{-6} nm = 10^{-15} m

λ (în Å) × $\tilde{\nu}$ (în cm^{-1}) = 10^{8} (din $\lambda\tilde{\nu} = 1$)

$a_0 = 5{,}29177 \times 10^{-11}$ m = 0,529177 Å

$a_0^2 = 2{,}80028 \times 10^{-21}$ m^2

$\pi a_0^2 = 8{,}79735 \times 10^{-21}$ m^2

1 Hz = 1 s^{-1}

1 masă electronică (m_e) = 0,511003 MeV / c^2

1 masă protonică (M_p) = 938,280 MeV / c^2

1 u. a. m. = $\frac{1}{12} M_{^{12}C} = 1{,}66057 \times 10^{-27}$ kg = 931,502 MeV / c^2

1 J = 10^7 erg = 0,239 cal = $6{,}24146 \times 10^{18}$ eV

1 cal = 4,184 J = $2{,}611 \times 10^{19}$ eV

1 eV = $1{,}60219 \times 10^{-19}$ J = $1{,}60219 \times 10^{-12}$ erg

1 MeV = $1{,}60219 \times 10^{-13}$ J = $1{,}60219 \times 10^{-6}$ erg

---

BCU "Ştefan cel Mare" CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

1 eV corespunde la :

o frecvenţă de $2{,}41797 \times 10^{14}$ Hz (din $E = h\nu$)

o lungime de undă de $1{,}23985 \times 10^{-6}$ m = 12398,5 Å (din $E = hc / \lambda$)

un număr de undă de $8{,}06548 \times 10^{5}$ m^{-1} = 8065,48 cm^{-1} (din $E = hc\tilde{\nu}$)

o temperatură de $1{,}16045 \times 10^{4}$ K (din $E = kT$)

1 cm^{-1} corespunde la :

o energie de $1{,}23985 \times 10^{-4}$ eV

o frecvenţă de $2{,}99792 \times 10^{10}$ Hz

1 unitate atomică de energie = 27,2116 eV corespunde la :

o frecvenţă de $6{,}57968 \times 10^{15}$ Hz

o lungime de undă de $4{,}55633 \times 10^{-8}$ m = 455,633 Å

un număr de undă de $2{,}19475 \times 10^{7}$ m^{-1} = 219475 cm^{-1}

o temperatură de $3{,}15777 \times 10^{5}$ K

1 unitate atomică de masă corespunde la o energie de 931,502 MeV = $1{,}49244 \times 10^{-10}$ J

$kT = 8{,}61735 \times 10^{-5}$ eV la $T = 1$ K

$hc = 1{,}23985 \times 10^{-6}$ eV × m = 12398,5 eV × Å

$\hbar c = 1{,}97329 \times 10^{-7}$ eV × m = 1973,29 eV × Å

ΔE (în eV) × Δt (în s) = $6{,}58218 \times 10^{-16}$ eV × s (din $\Delta E \Delta t = \hbar$)

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

INDEX

A

absorbţia radiaţiei 28,440,441
amplitudine de probabilitate 114,182
amplitudine de împăştiere 497
ansamblu 172,535
ansamblu canonic 549-551
anticomutator 254
antineutrino 392
antiparticulă 588
aproximaţia adiabatică 379,385,387
aproximaţia Born 510-514
aproximaţia câmpului central 416-420
aproximaţia Hartree-Fock 420
aproximaţia WKB 346,362
Aspect A. 603
atom hidrogenoid 294
atom cu doi electroni 410
atom cu mai mulţi electroni 415-421

B

Balmer J. 27
bandă de conducţie 166,570
banda de valenţă 569
barieră coulombiană 357,362
Barkla C.G. 24
Bell J.S. 599
benzi energetice 165-8,243,569
Bless A.A. 27
Bohm D. 599
Bohr N. 30,600
Boltzmann L. 12
Born M. 58,182,380
Bothe W. 27
bozon 249,402.406
Bragg W.L. 24
Brillouin L. 345
de Broglie L. 44,54

C

captură radiativă 466
căldură specifică 408
câmp selfconsistent 419
Christenson J.H. 592
ciocniri 497,525,527,545
Cleeton C.E. 582
coeficient de reflexie 130,133,136,139,150
coeficient de transmisie 133,136
coeficienţi Clebsch-Gordan 265

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

coeficienţii Einstein 443
colapsul pachetului de undă 67,606-8
complementaritate 57
completitudine 87
Compton A.H. 24
comutatori 91,185,187,190
condensare Bose 561
condiţii de periodicitate 168
condiţii la limită (pe frontieră) 141
Condon E.U. 357
conducţie 576-7
conjugare de sarcină 588
conservarea probabilităţii 65,82,84
constanta mişcării 203,210
constanta Planck 11,18,23
constanta Rydberg 28,32
constanta Stefan 12,17
coordonate de laborator 494
coordonate Jacobi 398
Cronin J.W. 592
cuantificare 31-7
culoare (v.quark) 253,402,574
cuplajul spin-orbită 330,421

D

Davisson C.J. 46
Debye P. 20
degenerare 95,180
densitatea curentului de probabilitate 85
densitate de probabilitate 58,66,82,173
densitate de stări 185,375,404
deplasare Lamb 335
deplasare de fază 499
determinant Slater 401
deuteron 30,429-31
dezintegrarea alfa 357,361
dezintegrarea beta 392-4,589
difracţia electronilor 46,49
difracţia neutronilor 48
dinamica electronilor în cristale 570-7
Dirac P.A.M. 36,54,375
distribuţie Lorentz 453
distribuţie spectrală 11-7
dualismul undă-particulă (corpuscul) 13,44,49,54,74

E

echipartiţia energiei 554
ecuaţia de continuitate 85
ecuaţia Heisenberg 207
ecuaţia Hermite 154
ecuaţia Liouville 547
ecuaţia radială (Schrödinger) 283-5
ecuaţia Schrödinger 111,121,396,438,476
ecuaţii cu valori proprii 95,176,184
efectul Compton 24-7
efectul fotoelectric 13
efectul Mössbauer 74
efectul Paschen-Back 480
efectul Stark 468
efectul Zeeman 43,480-2
Ehrenfest P. 92
Einstein A. 11,20,23,599
element de matrice S 500
emisia radiaţiei 28,29,435,442,444
emisia rece a electronilor 355-7
emisia spontană 435,444
energia de legătură 146
energie Fermi 356,405,563
entropie 549
Esterman I. 48
etalonare Coulomb 476
evoluţia temporală a sistemului 200,202
experienţa Stern-Gerlach 39
experimentul cu două fante 48
experimentul lui Franck şi Hertz 37
experimentul lui Aspect 604

F

factor giromagnetic 43,474
factorul Gamov 359,361

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

factor Landée (g) 482
Fermi E. 375
fermion 249,400-3
Fitch V.L. 592
Fock V. 380
formula Breit-Wigner 504
formula de legătură (aproximaţia WKB) 349,316-8
formula Fowler-Nordheim 357
formula Larmor 444
formula Mott 520
forţa nucleară 428
fotodezintegrare 462
fotoionizare 457,462
foton 18,20,23
Franck J. 37
frecvenţa Bohr 30
frecvenţa Larmor 40
Frisch R. 48
funcţia de stare 173
funcţia de undă 58,82, 96,122-7,114, 184,198,224,228,288-90, 305-7,309-10,600
funcţia de undă radială 285,294
funcţia delta (Dirac) 64,611
funcţia hipergeometrică 299
funcţia Legendre 232-4
funcţii Airy 616
funcţii proprii 95,110,177,182
funcţii sferice Bessel 286-8
funcţii sferice Hänckel 288
funcţii sferice Neuman 286

G

Gamov G. 357
gazul Fermi 403-7,562
Geiger H.W. 27,29
Gell-Mann M. 402
Gerlach W. 39
Germer L.H. 46
Gibbs J.W. 549
goluri 577
Gordon J. 582
Goudsmith S. 43
Gurney R.W. 357

H

hadron 253,586
Hallwachs W. 20
Heisenberg W. 36,75
Hertz G. 37
Hertz H. 20
hiperon 588

I

inegalităţile lui Bell 602
integrale Fourier 610,613
interacţii slabe 589
interacţii tari 586-9
interacţie Van der Waals 565-8
invarianţă (etalonare) 476
ipoteza de Broglie 44,49

Î

împrăştiere 491-8,530,543-6
împrăştiere Coulomb 515
împrăştiere Thomson 24
împrăştierea particulelor 444,493,511-5
împrăştierea particulelor identice 516-22

J

Jeans, Sir J. 15
Jeffreys, Sir H. 346
Jönsson C 47
Jordan P 54

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

K

Kirchhoff G.R. 13,27
Kramers H.A. 345

L

Lamb W.E. 335
laser 577,583-6
von Laue M. 24
lărgimea liniei spectrale 451,453-5
legea de distribuţie spectrală (Planck) 17,559
legea lui Kirchhoff 13
legea Stefan-Boltzmann 12
legi de conservare 208-15
legile lui Wien 13,14
Lenard P. 21
lepton 308
Lewis J.N. 22,23
limita clasică 92,94,135,161
linie spectrală 451
Liouville, J. 346
Lummer, O 13
lungimea de împrăştiere 501
lungimea de undă de Broglie 44
lungimea de undă Compton 26

M

Marsden, E. 29
masa efectivă 575
masa redusă 34,205
maser 577-83
maser cu amoniac 578,582
matricea de densitate 535-48
matricea de tranziţie 511
matrici Pauli 257
Maxwell J.C. 11
măsurătoare în mecanica cuantică 177,182,607
mecanica matriceală 54
mecanica ondulatorie 54
mecanica statistică 548,554,559
medie statistică 536
Melvill T. 14
Mendeleev D.I. 419
metoda LCAO 425
metoda undei parţiale 498
metoda variaţională 338-45
mezon k (kaon) 586-92
mezon psi 574
microscopul cu radiaţii γ 70
Millikan, R.A. 23
modelul atomic Rutherford 29
modelul Bohr 30,37
modelul de interacţie 208
modelul Heisenberg 206-8
modelul Schrödinger 206-8
modelul Thomas-Fermi 419
modelul vectorial 248,255-6
molecule biatomice 242,423,425
moment cinetic 31,224,240,243,245
moment cinetic de spin 43,248,269,270
moment cinetic orbital 219,221,228,236
moment cinetic total 43,260
moment dipolar magnetic 39,40,474
moment dipolar electric 438,445,448

N

Newton, Sir I. 11,27
nivele Landau 479
notaţia Dirac 175,611-3
nucleon 429
nucleu 29,409
nucleu atomic 29,431-2
număr barionic 586
număr cuantic magnetic 42,228
număr cuantic principal 31

O

observabilă 181,186
operator 60,88,176-9,211,214,219-23,438

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

operatorul densităţii 536
operatorul energiei 60
operatorul energiei cinetice 80
operator hermitic 84
operator hamiltonian (hamiltonian) 81
operatorul impuls 60
ortogonalitate 107-10
ortogonalizarea Schmidt 108
ortonormalitate 180
oscilator armonic 279,309-11,385
oscilator anarmonic 323-4
oscilator perturbat 322-3

P

pachet de undă 61-8
paradoxul Einstein-Podolsky-Rosen 600
paradoxul/pisicii lui Schrödinger 606
paramagnetism 482
paritate 165,210-2,236,282,447
particula liberă 59-68,122-7
particule identice 398
particule şi goluri 577
Pauli W. 220,402
penetrarea barierei 131,354-6
Penrias A.A. 19
Planck M. 16,156
Podolsky B. 599
polarizare 439,540-2
polinoame Hermite 156
polinoame Laguerre 300
polinom Legendre 231-2
postulatele mecanicii cuantice 72,74,176-8,181,200
potenţial Kronig-Penney 163
potenţial Lenard-Jones 568
potenţiale 141,163,280,294,309, 505,518
pozitron 308
pozitroniu 308,592-5
precesia spinului (Larmor) 476
principiul de combinare (Ritz) 29
principiul de corespondenţă (Bohr) 37,62,92,161
principiul de excluziune (Pauli) 402
principiul de nedeterminare (Heisenberg) 54,69-74
principiul de simetrie 208
principiul superpoziţiei 58,174
Pringsheim E. 13
propagator 112

Q

quark 253,402,594-5

R

radiaţia corpului negru 20
radiaţia cosmică 20
radiaţie 435,440,443
radiaţie electromagnetică 367,436
rata de tranziţie 441,442
Rayleigh, Lord 15,346
raza Bohr 34-5
regula de aur 374-5,377,524
reguli de selecţie 446,450
relaţii de nedeterminare 188,189
Retherford R.C. 335
reţea cristalină 162
rezistivitate 568
rezonanţă 376,503
rezonanţa electronică de spin 483,487,489
rezonanţă magnetică 482-4,488
Ritz W. 29
Röntgen W.K. 24
Rosen N. 599
rotaţii 273,260,262
Rutherford, Lord 29
Rydberg J.R. 28

BCU IAŞI / CENTRUL UNIVERSITY LIBRARY

S

Salam A. 589
Schrödinger E. 36,45,54,81
semiconductori 570
seria Balmer 28
seria Brackett 28
seria Lyman 28
seria Paschen 28
seria Pfund 28
serii Fourier 609
set ortonormat 110
sistem periodic 418
Sommerfeld A. 37,353,407
spaţiul impulsului 115
spectru continuu 105,183-5
spectru de benzi 242,384
spectrul nivelelor energetice 31-5,297,410,415,569
spinor 262
stabilitatea atomilor 72
stare dinamică 172
stări mixte 535
stări pure 535
stări staţionare 30,97,117
statistica Bose-Einstein 400,558
statistica Fermi-Dirac 400,555
statistica Maxwell-Boltzmann 535
Stefan J. 12
stele albe pitice 408-9
stele neutronice 408,409
Stern O. 39,48
Stocks G. 346
Stoletov M. 20
structura moleculară 421-8
supersarcină 587

T

Taylor G.I. 56
temperatura Fermi 563
teorema de convoluţie 614
teorema Bell 600-5
teorema Ehrenfest 92-4
teorema Feynman-Hellmann 571
teorema Floquet 164
teorema Hilleraas-Undheim 343-5
teorema oscilaţiei 110
teorema Parseval 613
teoria perturbaţiei 368-71,375,565-8
teoria perturbaţiei (Rayleigh-Schrödinger) 316-22
termen spectral 28
Thomson G.P. 46,47
Thomson J.J. 20,24,46
timp de viaţă 73,361,452
Townes C.H. 582
transformate Fourier 610
transformare unitară 173,196
transformare unitară infinitezimală 192
translaţii 209
translaţii temporale 201,212-5
triplet Lorenz 480
triton 392
Turlay R. 592

U

Uhlenbeck G.E. 43
unde Bloch 163-4,572
unde plane 59,123

V

valoare medie 85-91,116-8, 177-8,182,183,184
valori proprii 95
variabilă dinamică 89,117,176
variabile ascunse 598
variaţia constantelor 382
vârsta Universului 19-20
vector de stare 197
vectori proprii 195

BU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

viteza de fază 62,123
viteza de grup 62,68,123

W

Weinberg S. 589
Wentzel G. 345
Wheeler J.A. 308
Wien W. 39
Wigner E. 428
Williams N.H. 582
Wilson C.T.R. 27
Wilson R.W. 19
Wilson W. 36,353
WKB (aproximația) 346,362
wronskian 102,103,164

Y

Young T. 48

Z

zone Brillouin 572
Zeeman P. 480
Zeiger H. 582
Zweig G. 402

BCU IASI \ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Lucrarea de faţă reprezintă *un manual modern de mecanică cuantică nerelativistă*, ale cărei fundamente sunt expuse într-un limbaj accesibil şi atrăgător, cu un aparat matematic minim necesar, conţinând o diversitate remarcabilă de aplicaţii, exemplificări şi probleme propuse cititorilor la sfârşitul fiecărui capitol. În ultimul capitol autorii semnalează unele dificultăţi care apar în înţelegerea previziunilor mecanicii cuantice, iar subiecte delicate ca *paradoxul Einstein-Podolsky-Rosen* şi *inegalităţile lui Bell* sunt tratate într-o manieră elegantă.

Cei doi autori sunt profesori universitari, cercetători activi şi fondatori ai unor şcoli de cercetare de prestigiu. De numele profesorului B.H. BRANSDEN se leagă rezultate obţinute în dezvoltarea metodelor teoriei ciocnirilor în fizica atomică, nucleară şi a energiilor înalte. Rezultatele remarcabile ale profesorului C.J. JOACHAIN, referitoare la ciocnirile electron-atom, sunt continuate în ultimii ani prin cercetările sale privind procese atomice asistate de prezenţa radiaţiei laser.

Prof.univ.dr. Viorica Florescu

ISBN 973-31-0716-6

LEI 9000

BCU IASI | CE... UNIVERSITY LIBRARY